



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY
A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ**

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

**CHARAKTERIZACE VLASTNOSTÍ PEROVSKITOVSKÝCH
FOTOVOLTAICKÝCH ČLÁNKŮ**

PHOTOIMPEDANCE SPECTROSCOPY CHARACTERIZATION OF THE PEROVSKIT PHOTOVOLTAIC CELLS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Tomáš Henek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D.

BRNO 2018



Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor **Elektrotechnická výroba a materiálové inženýrství**

Ústav elektrotechnologie

Student: Bc. Tomáš Henek

ID: 164278

Ročník: 2

Akademický rok: 2017/18

NÁZEV TÉMATU:

Charakterizace vlastností perovskitovských fotovoltaických článků

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Seznamte se s problematikou fotovoltaických článků a s možnostmi měření jejich zatěžovacích charakteristik. Seznamte se s dalšími metodami testování fotovoltaických článků, především s metodou impedanční spektroskopie a metodou fotospektroskopie. Proveďte měření vybraných perovskitovských a organických fotovoltaických článků na zařízení Zahner. Zaměřte se na vliv vlnové délky světla na účinnost solárních systémů. Sledujte vliv topologie článku a použitého světelného zdroje na výsledné charakteristiky. Výsledky vyhodnoťte.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle doporučení vedoucího práce.

Termín zadání: 5.2.2018

Termín odevzdání: 22.5.2018

Vedoucí práce: doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D.

Konzultant:

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.
předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

ABSTRAKT

Semestrální práce se zabývá problematikou perovskitových solárních článků. Popisuje strukturu perovskitu a část historie solárních článků, která vedla k použití perovskitu jako absorpční vrstvy. Dále jsou rozebrány metody impedanční spektroskopie, jednotlivé metody fotospektroskopie a měření zátěžových charakteristik. V práci jsou sumarizovány již provedené analýzy perovskitových článků s popisem jejich měření a rozborem výsledků. V praktické části jsou provedena měření pro vyhodnocení vlivu topologie a vlnové délky na vlastnosti článku.

KLÍČOVÁ SLOVA

Perovskit, fotovoltaika, impedanční spektroskopie, fotospektroskopie, DSSC, fotoimpedanční spektroskopie

ABSTRACT

This work studies the subject of perovskite solar cells. The structure of perovskites is described along with a portion of photovoltaics history that led to the employment of perovskites as absorption layers. Further, methods of measurement for solar cells such as impedance spectroscopy, photospectroscopy and load characteristics are summarized. Lastly there is a description of already done analytics of perovskite solar cells with the summary of the results. In the practical part, there are measurements made to find out any effect of cell topology or light source wavelength on the cell performance.

KEYWORDS

Perovskite, photovoltaics, impedance spectroscopy, photospectroscopy, DSSC

HENEK, T. *Charakterizace vlastností perovskitových fotovoltaiických článků*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2018. 73 s. Vedoucí semestrální práce doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma *Charakterizace vlastností perovskitových fotovoltaických článků* jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Vítězslav Novák, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé diplomové práce.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

Obsah

Úvod	- 8 -
1 Perovskit	- 9 -
1.1 Minerál perovskit	- 9 -
1.2 Perovskitová struktura	- 9 -
2 Metody Měření fotovoltaických článků	- 11 -
2.1 Impedanční spektroskopie	- 11 -
2.1.1 Postup.....	- 11 -
2.2 Fotoimpedanční spektroskopie	- 12 -
2.2.1 IMVS, IMPS a CIMPS	- 13 -
2.2.2 Extrakce nosičů náboje	- 14 -
2.2.3 OCVD	- 15 -
2.2.4 Fotoproud v závislosti na vlnové délce.....	- 15 -
2.3 Zatěžovací charakteristiky	- 17 -
3 Vývoj perovskitových fotovoltaických článků	- 18 -
3.1 DSSC	- 18 -
3.1.1 Vývoj	- 18 -
3.1.2 Princip.....	- 19 -
3.2 Solární články s perovskity	- 20 -
4 perovskitový solární článek	- 21 -
4.1 Složení	- 21 -
4.1.1 Materiály transparentní elektrody	- 21 -
4.1.2 Materiály pro přenos děr	- 22 -
4.1.3 Perovskitová vrstva	- 22 -
4.1.4 Materiály pro přenos elektronů	- 22 -
4.1.5 Materiály substrátové elektrody.....	- 22 -
4.2 Vlastnosti	- 23 -
4.2.1 Porovnání planárního článku s nanostrukturovaným.....	- 23 -

4.2.2	Studie vlastností perovskitového článku.....	- 25 -
5	Praktická část	- 29 -
5.1	Měřicí zařízení	- 29 -
5.1.1	Zdroje světla	- 31 -
5.2	Měřicí metody.....	- 32 -
5.3	Měření perovskitové vzorky	- 32 -
5.3.1	Postup výroby měřených perovskitových vzorků.....	- 33 -
5.4	Zkoumání vlivu topologie vzorku.....	- 34 -
5.4.1	Pozorované změny v člancích.....	- 34 -
5.4.2	Zátěžové charakteristiky	- 36 -
5.4.3	IMPS	- 40 -
5.4.4	Fotospektroskopie	- 45 -
5.4.5	Vyhodnocení vlivu zastínění	- 46 -
5.5	Výsledky měření perovskitových článků.....	- 46 -
5.5.1	Fotospektroskopie	- 47 -
5.5.2	Zatěžovací charakteristiky	- 48 -
5.5.3	IMPS	- 50 -
5.5.4	IMVS	- 55 -
5.5.5	Impedanční spektroskopie	- 61 -
5.5.6	Vyhodnocení vlivu vlnové délky světla.....	- 65 -
	Závěr	- 66 -
	Literatura	- 67 -
	Seznam Symbolů, veličin a zkratk	- 69 -
	Seznam obrázků	- 71 -

ÚVOD

Energie ze slunce dopadající na zemi během jednoho roku je více, než je obsaženo v zásobách ropy a uhlí dohromady. Schopnost využít slunce by světu dala nevyčerpatelný zdroj energie. Naneštěstí převádění této energie na elektrickou není ničím jednoduchým. Nejslibnější technologií pro tento účel je využívání fotovoltaického efektu v solárních článcích. Aby však mohli tyto články ostatním zdrojům energie konkurovat, musejí být dostupné a levné. Toho lze dosáhnout buď snížením výrobní ceny, nebo zvýšením efektivity.

Současnému trhu dominují křemíkové fotovoltaické články s efektivitami dosahujícími 20 % ale poměrně vysokými výrobními náklady. Výzkum alternativních solárních technologií se tedy spíše zaměřuje na články vyráběné nanášením, tiskem nebo sprejem za nízkých teplot.

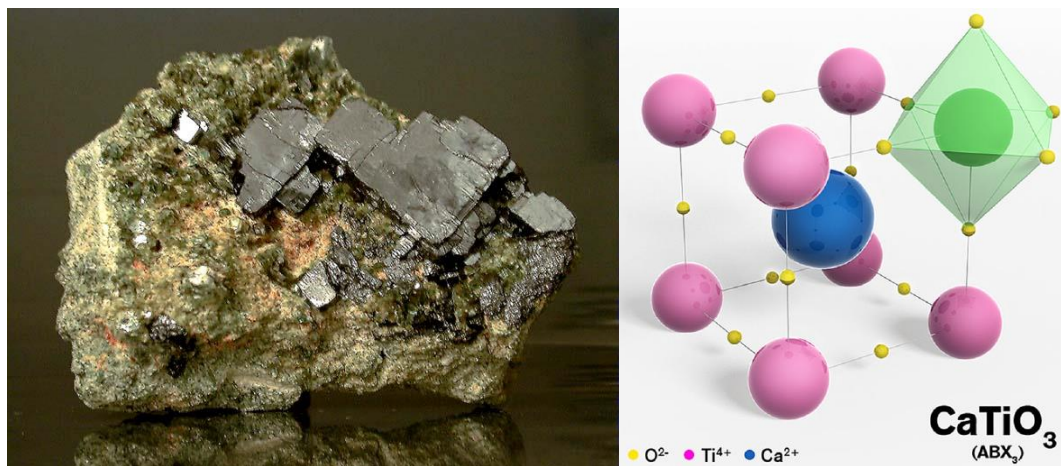
Organicko-anorganické halogenidové perovskitové solární články slibují levnou výrobu a za krátkou dobu jejich zkoumání projevily efektivitu přesahující 20 %. Tato práce se tedy zabývá popisem struktury samotného perovskitu stejně tak jako celého článku. Shrnuje metody pro měření a zkoumání fotovoltaických článků obecně a pro perovskitové články i konkrétně, vše s cílem dalšího pochopení vnitřních procesů a vlastností těchto zařízení.

V praktické části je provedeno zkoumání perovskitových a organických fotovoltaických článků s cílem zjistit vliv topologie a vlnové délky dopadajícího záření na vlastnosti zkoumaných článků.

1 PEROVSKIT

1.1 Minerál perovskit

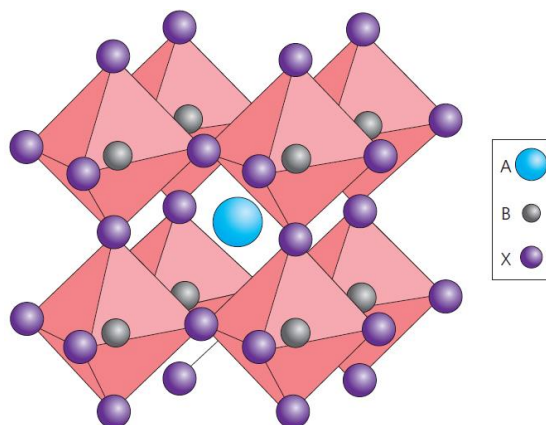
Perovskit je oxid titaničito-vápenatý (CaTiO_3). Tento minerál byl objeven v Uralských horách Gustavem Rosem v roce 1839 a pojmenován podle ruského mineraloga Lva Perovského.[1] Perovskit tvoří černé, červenohnědé, žluté nebo oranžovožluté krychlovité krystaly. Na Obr. 1 jsou vidět černé krystaly perovskitu v nazelenalém klinochloru.[2]



Obr. 1 Perovskit a jeho krystalová mřížka [3]

1.2 Perovskitová struktura

Výrazy perovskit a perovskitová struktura jsou často zaměňovány. V pravém slova smyslu je perovskit minerál CaTiO_3 a perovskitová struktura je jakékoliv uspořádání ABX_3 . Z důvodu vysokého významu perovskitové struktury je však její název zkracován na pouze perovskit.[1]



Obr. 2 Perovskitová struktura [4]

Krystalovou mřížku perovskitu lze popsat jako velký atom nebo molekulový kation typu A ve středu krychle. Vrcholy krychle jsou tvořeny atomy B (také kationy) a středy stěn jsou obsazeny menšími atomy X se záporným nábojem. V závislosti na molekulách a atomech tvořících perovskit může tato struktura vykazovat pozoruhodné vlastnosti, přičemž jedním z nich je i fotovoltaický jev.[1]

Ideální perovskitová struktura je 3D krychlovitá mřížka tak jak je zobrazena na Obr. 2. Skutečný vzhled, a zda se struktura vůbec vytvoří, však závisí na poloměrech jednotlivých iontů, ze kterých je struktura složena (r_A , r_B , r_X). Pro určení, zda může perovskitová struktura vzniknout s určitým složením lze použít toleranční faktor t , definovaný jako

$$t = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1)$$

Pro perovskity s halogeny musí t být v rozmezí 0,813 - 1,107, jinak se perovskitová struktura nebude formovat. [3, 5]

Samotné t však stále není dostatečně vypovídající, Je třeba sledovat i další parametr a tím je faktor osmistěnu μ . Tento faktor je definován jako poměr poloměrů částice B a X z obecné struktury ABX_3 . Aby mohla perovskitová struktura s halogenidy vzniknout musí být tento parametr v rozmezí 0,44 – 0,9.[4, 5]

Faktory t a μ vyjadřují, zda perovskitová struktura může vzniknout. Tedy pokud má halogenidová sloučenina jeden faktor mimo rozmezí, struktura nevznikne. Pokud má oba faktory ve zjištěném rozmezí, závisí vznik struktury na jiných, zatím nesledovaných, hodnotách ale je vysoká pravděpodobnost, že struktura vznikne.[3, 5]

2 METODY MĚŘENÍ FOTOVOLTAICKÝCH ČLÁNKŮ

2.1 Impedanční spektroskopie

Metoda impedanční spektroskopie (IS) se používá pro zkoumání elektrických vlastností materiálů a jejich sestav. Obecný postup IS je vnesení elektrického stimulu (proudu či napětí) do vzorku a sledování výsledné odezvy. O zkoumaném vzorku se očekává, že jeho vlastnosti jsou v čase stálé. Zjištěná odezva je výsledkem mnoha mikroskopických procesů probíhajících ve vzorku. [6]

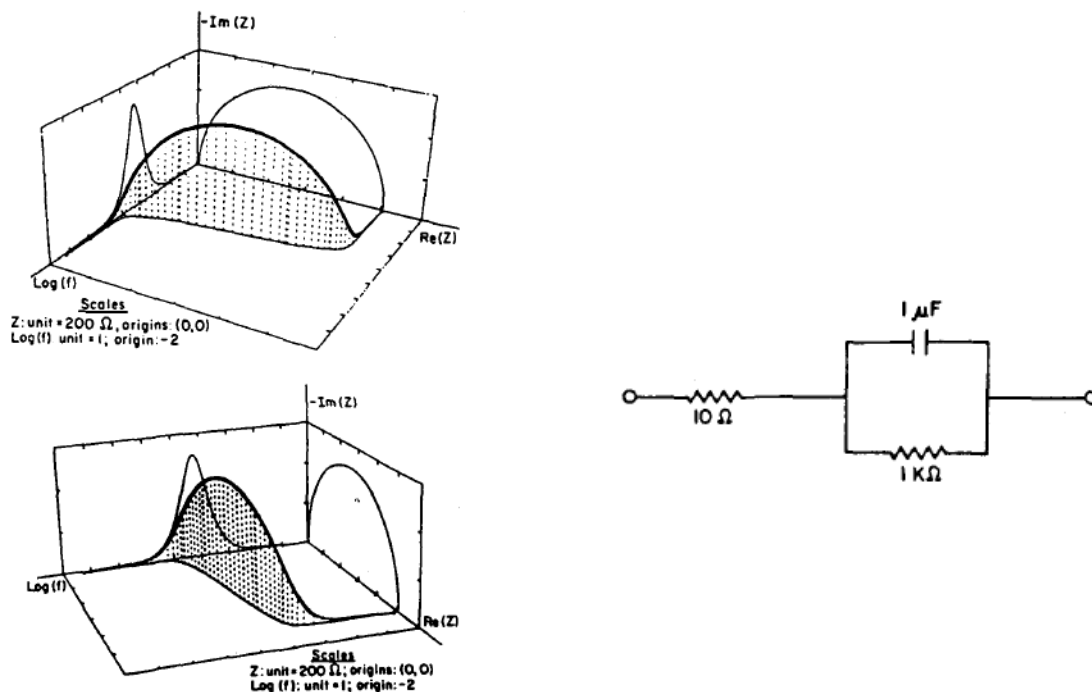
Impedanční spektroskopii lze dle zkoumaných materiálů dělit na elektrochemickou IS (EIS) a veškeré ostatní. EIS se zabývá měřením a analýzou materiálů, ve kterých silně převládá iontová vodivost. Příkladem takových materiálů mohou být elektrolyty, soli, skla a polymery s iontovou vodivostí. EIS se tedy často používá pro zkoumání palivových článků, sekundárních článků a koroze. [7]

Ostatní měření pomocí IS zahrnují dielektrické materiály, jejichž charakteristiky zahrnují rotaci dipólů, a materiály u nichž převažuje elektronová vodivost. Příkladem těchto materiálů mohou být monokrystalické a amorfní polovodiče, skla a polymery. [7]

2.1.1 Postup

Existují tři typy stimulů, které se používají v IS. Prvním je jednotkový skok napětí s následným sledováním časově proměnného proudu odezvy. Druhým stimulem je napětí bílého šumu a opět sledování proudu odezvy. Oba stimuly pro následnou interpretaci vyžadují Fourierovu nebo Laplaceovu transformaci. Třetím a nejpoužívanějším typem stimulu je napětí nebo proud o stabilní frekvenci. Při IS se také často používá kombinace střídavého napětí nebo proudu s malou amplitudou s napětím (potenciostatická IS) nebo proudem (galvanostatická IS) stejnosměrným, pro uvedení článku do požadovaného stavu. [6, 7]

Data získaná z měření jsou zprvu ve formě zjištěných proudů nebo napětí odezvy v konkrétních budících frekvencích. Srovnáním amplitudy a fáze vstupu oproti výstupu je vypočtena komplexní impedance pro tyto frekvence. Vypočtené hodnoty se většinou přepočítávají na reálnou a imaginární složku impedance a zobrazují se v grafu.[6-8]



Obr. 3 3D reprezentace odezvy IS se zobrazením náhradního obvodu

Zvolení grafické reprezentace a následná analýza dat je závislá na zkoumaném vzorku. Často se používají zobrazení záporné imaginární složky v závislosti na reálné složce (Obr. 3 stěna vpravo). Tento graf je užitečný, přestože nezobrazuje přímo závislost na frekvenci, pro rychlou analýzu a předběžný návrh náhradního obvodu z podobnosti zjištěné odezvy se známými prvky. Dalším často využívaným zobrazením je graf závislosti velikosti nebo fáze zjištěné odezvy na měřicí frekvenci. [7]

Samotná IS však není dostačující na kompletní pochopení probíhajících procesů v materiálu. Je třeba znát obecné vlastnosti vodivosti, typy nosičů a předpokládat interakci s měřicí elektrodou u zkoumaného vzorku. Z pomoci naměřených impedancí a teorií probíhajících procesů ve vzorku je pak možné sestavit fyzikální a matematický model situace. Dále je pak možné sestavit přesný náhradní obvod představující vzorek a dle jeho simulované odezvy na IS vyhodnotit přesnost a správnost teoretického modelu.[7]

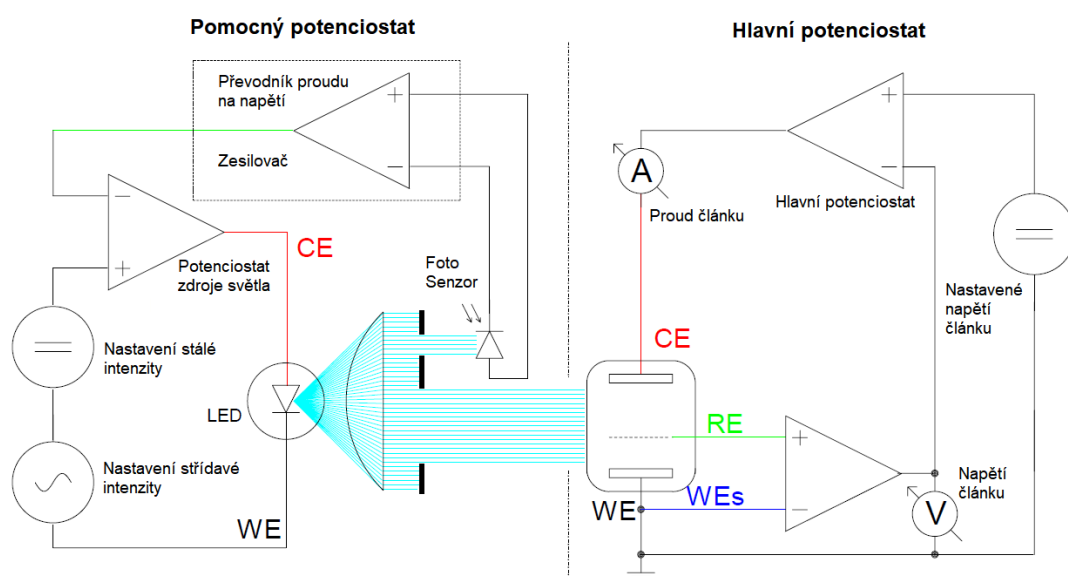
2.2 Fotoimpedanční spektroskopie

Zkoumání vzorků dle jejich elektrické odezvy na ozáření světlem se nazývá fotospektroskopie. Používá se hlavně ke zkoumání procesů pohybu, generace a rekombinace nosičů náboje. Při fotospektrometrii je sledován buď vyvolaný fotoproud nebo fotonapětí, které jsou stimulovány modulací intenzity dopadajícího záření. [9]

2.2.1 IMVS, IMPS a CIMPS

Často používané metody pro určování vlastností fotovoltaických článků jsou intenzitou modulovaný fotoproud (IMPS) nebo fotonapětí (IMVS). Metody porovnávají odezvu s mírou stimulu podobně jako impedanční spektroskopie. Pro IMPS by se tedy jednalo o porovnání například mezi napětím použitým na rozsvícení LED a světlem vyvolaným fotoproudem ve fotovoltaickém článku. Modulace intenzity probíhá podobně jako modulace při IS. Světelný zdroj ozařuje vzorek s malou (zpravidla sinusovou) fluktuací intenzity, která je superponována na větší míru stabilní intenzity. [10]

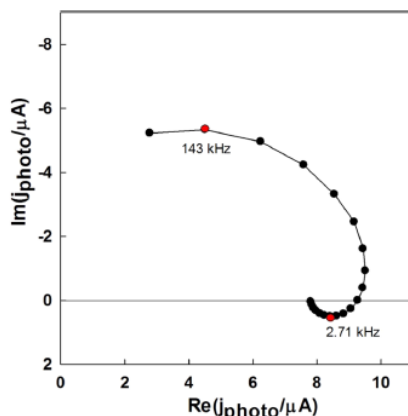
Zdroj světla definovaný pouze budícím napětím však může vést k nepřesnostem, proto například měřicí systém CIMPS (controlled intensity modulated photo spectroscopy) firmy Zahner používá aktuální intenzitu osvětlení získanou kontrolním fotosenzorem (Obr. 4). [10]



Obr. 4 Schéma systému CIMPS firmy Zahner. WE – pracovní elektroda, RE – referenční elektroda a CE – pomocná elektroda. Modul pomocného potenciostatu zaručuje pomocí zpětného měření intenzity osvětlení přesné hodnoty dopadajícího výkonu záření pro výpočet požadované imitance při IMPS. Modul hlavního potenciostatu je nejvhodnější pro použití u světlocitlivých elektrochemických článků, kde je potřeba stálým napětím uvést článek do požadovaného stavu. [10]

Zjištěné odezvy z IMPS a IMVS se také pro další analýzu zobrazují v grafech. Pro přímé výstupy se používá zobrazení s reálnou částí odezvy na ose x a imaginární částí odezvy na ose y. Dále také mohou být užitečné závislosti modulu a fáze na frekvenci. Z jednotlivých bodů odezvy IMPS nebo IMVS je dále možné, za předpokladu znalosti potřebných vztahů pro specifický článek, vypočíst délky doby rekombinace nosičů náboje, transportní čas, efektivitu sběru náboje, difúzní koeficient nebo difúzní délku.

[10]



Obr. 5 Příklad zobrazení odezvy IMPS [11]

Z odezvy IMPS je možné určit transportní dobu nosičů náboje pomocí vztahu

$$\tau_{tr} = \frac{1}{2\pi * f_{IMPS}} \quad (2)$$

kde f_{IMPS} je frekvence v lokálním minimu pozorovatelnému na nyquistově diagramu. [12]

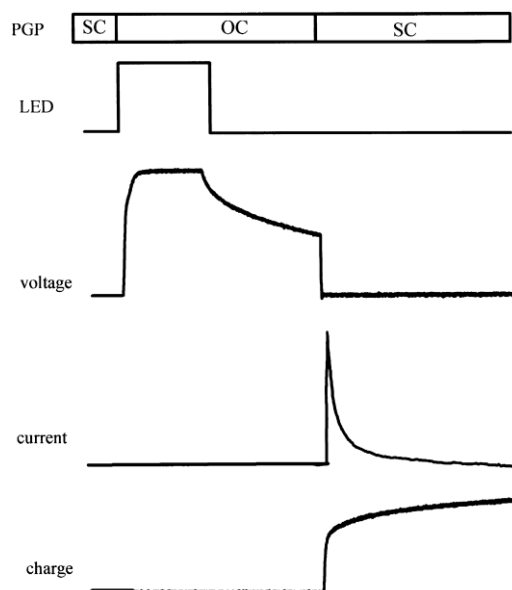
A z IMVS je možné určit dobu rekombinace nosičů dle vztahu

$$\tau_{rec} = \frac{1}{2\pi * f_{IMVS}} \quad (3)$$

kde f_{IMVS} je frekvence v lokálním minimu pozorovatelnému na nyquistově diagramu. [12]

2.2.2 Extrakce nosičů náboje

Metoda extrakce nosičů náboje byla vyvinuta původně pro zkoumání parazitní rekombinace v solárních článcích se zcitlivujícím barvivem. Postup měření (zobrazený na Obr. 6) začíná se zkratovaným neosvětleným článkem, který je následně rozpojen a zároveň osvětlen. Délka a intenzita osvětlení definují výchozí generovaný náboj. Po definované době je článek opět zatměn. A nastává degradace náboje vytvořeného rekombinací. Článek je po určené době zkratován a zbylý náboj je vybit do měřicího systému. Tím je možné zjistit jeho přesnou velikost v určitém momentě od začátku poklesu napětí. [13]



Obr. 6 Průběh veličin při extrakci nosičů náboje [13]

2.2.3 OCVD

Procedura podobná extrakci nosičů náboje je OCVD (open circuit voltage decay). Jedná se o měření článku, který je v rozepnutém stavu a osvětlen. Následně je článek zastíněn a sleduje se průběh úpadku napětí. Tato metoda se používá pro zkoumání rekombinace ve fotovoltaiických člancích.

2.2.4 Fotoproud v závislosti na vlnové délce

Solární články jsou zpravidla různě citlivé pro různé vlnové délky. Je tedy užitečné při jejich zkoumání zjistit tyto závislosti. Měřicí systém CIMPS firmy Zahner toto měření umožňuje pomocí kombinace IMPS a nastavitelného monochromatického zdroje světla. Při měření je IMPS nastaveno na stálé osvětlení s modulací malým signálem o stabilní frekvenci v průběhu celého měření. Podle nastavení uživatele je následně měněna vlnová délka dopadajícího záření a zaznamenáván vliv na odezvu fotoproudu ze zkoumaného článku. Z výsledných dat je pak možné určit efektivitu fotoproudu

$$H_{IP}(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{P * A} \quad (4)$$

kde $I(\lambda)$ je zjištěný fotoproud, P je intenzita dopadajícího záření a A je osvětlená plocha. Dále je možné určit faktor IPCE (Incident Photon Conversion Efficiency, efektivita přenosu energie dopadajících fotonů)

$$IPCE(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{P * A * \lambda} * \frac{h * c}{q} \quad (5)$$

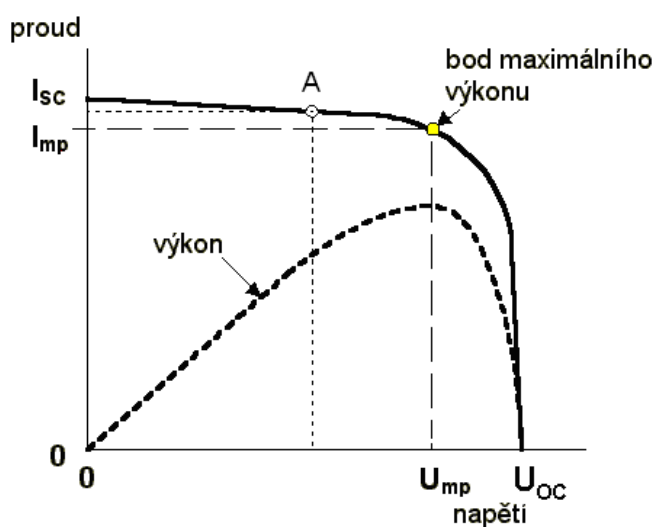
kde λ je vlnová délka dopadajícího záření, h je Planckova konstanta, c je rychlost světla ve vakuu a q je elementární náboj elektronu. [14]

2.3 Zatěžovací charakteristiky

Měření zatěžovacích charakteristik se provádí s osvětleným článkem, na který je postupně připojována různá zátěž. Na článku se sleduje dodávané napětí a proud. Zátěž se může měnit od rozpojeného obvodu, kdy se měří napětí naprázdno U_{oc} , do zkratovaného obvodu, kdy se měří zkratový proud I_{sc} . Zjištěné hodnoty napětí a proudu se často zanášejí do grafu společně s vypočteným výkonem článku.

Ze zatěžovacích charakteristik lze zjišťovat parametry vhodné pro porovnávání. Příkladem mohou být zmíněný proud nakrátko I_{sc} a napětí naprázdno U_{oc} ale také, pokud je známá dopadající energie záření, účinnost. Jedním z dalších významných parametrů pro posuzování fotovoltaických článků je fill factor (FF), který vyjadřuje pravoúhlost zatěžovací charakteristiky pomocí maximálního výkonu P_{max} , U_{oc} a I_{sc} .

$$FF = \frac{P_{max}}{U_{oc}I_{sc}} \quad (6)$$



Obr. 7 Příklad zátěžové V-A charakteristiky [15]

3 VÝVOJ PEROVSKITOVÝCH FOTOVOLTAICKÝCH ČLÁNKŮ

Od objevu fotovoltaického jevu v roce 1839 urazil vývoj solárních článků dlouhou cestu. První a stále nejrozšířenější jsou polovodičové články, převážně křemíkové. Jejich úspěch lze přiřadit k velké zásobě křemíku na zemi, vysokým účinnostem a jejich odolnosti. Výroba těchto článků a panelů je však nákladná a složitá, což je jedním z důvodů, proč jsou stále zkoumány i další možnosti využití fotovoltaického jevu.[16]

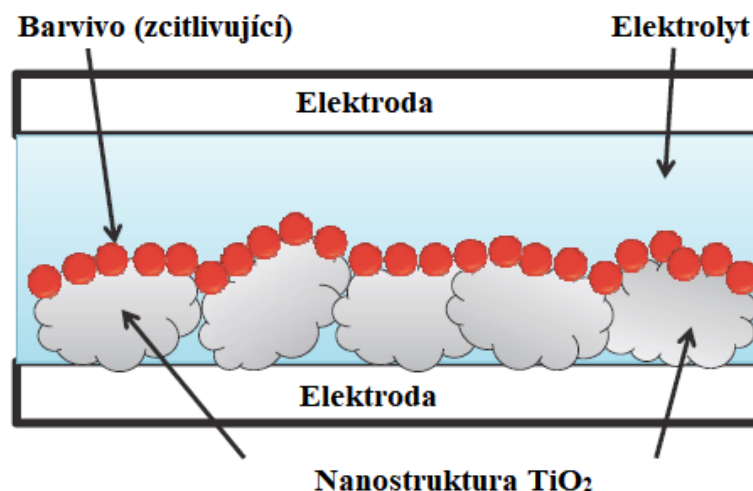
3.1 DSSC

Jednou z nově objevených technologií byly DSSC (dye-sensitized solar cells, barvivem zcitlivělé solární články). Jedná se stále o využití polovodičových materiálů, avšak jejich fotovoltaický efekt je upraven použitým barvivem. Úprava polovodičového materiálu tímto způsobem byla už použita dříve, a to ve fotografii. Halogenidy stříbra byly zcitlivěny pomocí barviva a použity pro vytvoření fotografie už v 19. století. Avšak přesný popis probíhajícího jevu byl popsán až v 60. letech 20. století.[16, 17]

3.1.1 Vývoj

Od roku 1960 byly DSSC postupně vylepšovány. Jako základní polovodič se začal používat oxid titaničitý, který je levný, dostupný a neškodný k životnímu prostředí. Články se skládaly z aktivního prostředí, které bylo ze dvou stran obklopeno elektrodami pro přenos elektronů. Samotné aktivní prostředí se skládalo z hladké vrstvy polovodiče oxidu titaničitého, na nějž bylo naneseno barvivo. Tyto dvě vrstvy na jedné elektrodě pak od druhé odděloval elektrolyt. Takto složené články sice fungovaly ale s účinnostmi menšími než 1 %.[16-18]

V roce 1991 byl publikován článek o DSSC se zaznamenanou účinností 7,1 %. Toho bylo dosaženo odkloněním se od představy, že povrch polovodiče je potřeba mít hladký. S použitím nanokrystalické struktury oxidu titaničitého se mnohonásobně zvýšila styčná plocha všech látek v aktivním prostředí. Usnadnění interakce mezi složkami aktivního prostředí a zároveň efektivitu přenosu elektronů barviva tedy měly za následek zvýšení účinnosti téměř o řád.[18]

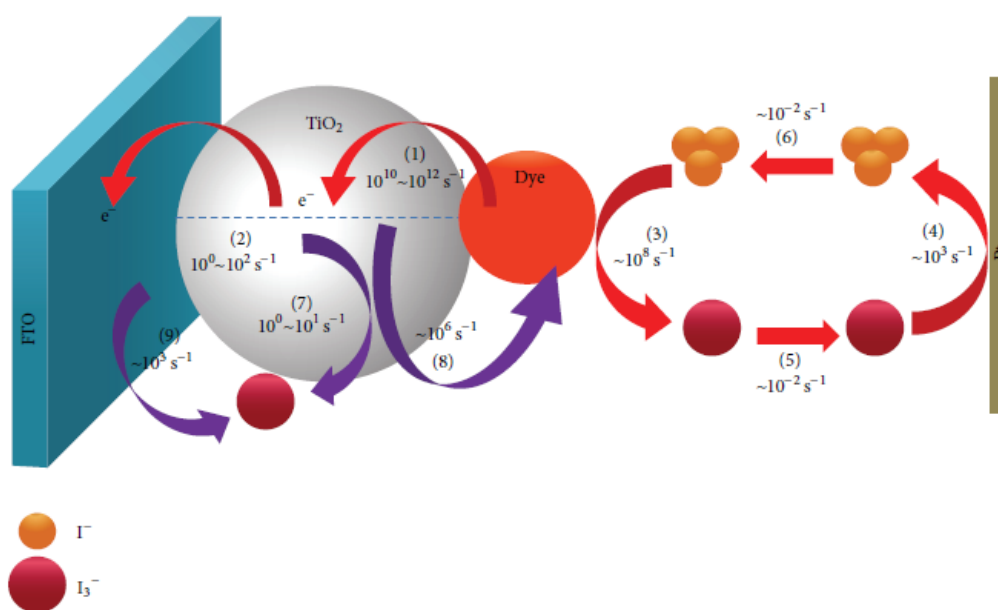


Obr. 8 Schéma nanostrukturovaného DSSC[16]

Následný vývoj se zabýval hlavně použitými materiály pro elektrody, elektrolyt, polovodič a barvivo. Elektrody se vždy používaly skleněné s tenkou vrstvou podle použití. Elektroda na straně elektrolytu má vodivou vrstvu a vrstvu pro regeneraci elektrolytu. Elektroda na straně polovodiče má průhlednou vodivou vrstvu. Pro polovodič se oxid titaničitý jeví jako nejlepší volba. Elektrolyt a barviva mají spousty možností a také jich mnoho bylo již otestováno a vyhodnoceno. Obě složky jsou složeny z komplexních molekul a rozbor jejich konkrétního složení je nad rámec této práce.[17, 18]

3.1.2 Princip

Světelné fotony dopadající na DSSC excitují molekuly barviva, které jsou na povrchu nanostruktury oxidu titaničitého. Excitované barvivo se následně vrací do původního energetického stavu oxidací a v tomto procesu uvolní elektron do polovodičové struktury. Elektron, nyní ve vodivém pásu TiO_2 , je transportován k elektrodě a dále do připojené zátěže. Přenos nosičů náboje mezi druhou elektrodou a nyní oxidovaným barvivem je elektrolyt, obsahující redoxní anionty jodid (I^-) a trijodid (I_3^-). Oxidované barvivo přijímá elektrony z oxidace jodidu na trijodid. Nakonec trijodid přijímá elektron z elektrody a redukuje na jodid. [16]



Obr. 9 Schéma funkce nanostrukturovaného DSSC[8]

Funkce DSSC je dále znázorněna na Obr. 9. Procesy znázorněné šipkami jsou: 1 – vstřík elektronů, 2 – difúze elektronů v polovodiči, 3 – regenerace barviva pomocí elektrolytu, 4 – regenerace elektrolytu pomocí vrstvy na elektrodě, 5 – difúze trijodidu, 6 – difúze jodidu, 7 – zpětná reakce polovodiče s elektrolytem, 8 – rekombinace v barvivu, 9 – zpětná reakce elektrody s elektrolytem. Fialově značené procesy jsou ztrátové.[8]

3.2 Solární články s perovskity

V procesu vylepšování DSSC byla hledána barviva projevující jak citlivost na světlo tak vhodnou vodivost, pro vylepšení účinnosti článků. Pozornost padla na perovskity, u nichž byl pozorován fotovoltaiický efekt společně s polovodičovými vlastnostmi. V roce 2006 tak byl vytvořen a otestován první DSSC s perovskitem jako barvivem. [4, 19]

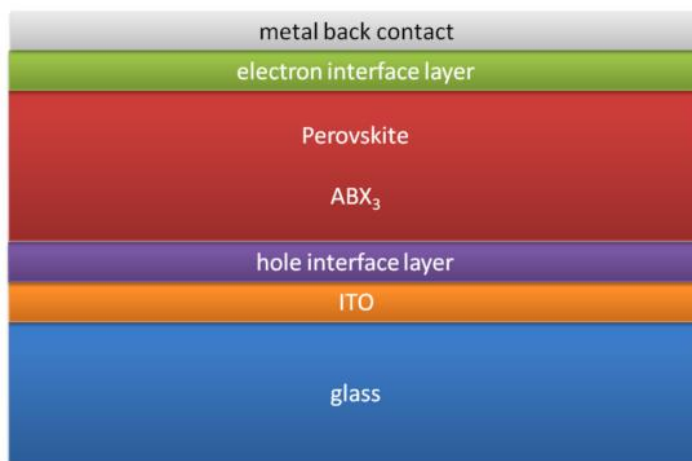
Použitý nejprve tribromid a následně trijodid amino-methyl olovnatý (perovskity $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ a $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) vykazovaly účinnosti 2,2 % a 3,8 %, avšak perovskitová vrstva se ukázala být nekompatibilní s tekutým elektrolytem, který ji rozkládal. V dalších fázích vývoje (kolem 2012) byla představena náhrada elektrolytu, spiro-MeOTAD, jako transportní vrstva pro díry. Zároveň byla vyvinuta stabilnější forma perovskitové vrstvy $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$. DSSC s těmito vylepšeními dosahovaly účinností 12 %.[4, 19]

S prohlubováním znalostí o perovskitu přišel další průlom. Elektrony a díry mohou v perovskitu koexistovat dostatečně dlouho pro transport na přiložené elektrody. Polovodičová nanostruktura se tak stala pouze volitelnou, nikoliv nutnou, vrstvou v solárním článku, který již přestává být DSSC. [4, 20]

4 PEROVSKITOVÝ SOLÁRNÍ ČLÁNEK

4.1 Složení

Všechny vrstvy, ze kterých se perovskitové solární články skládají, jsou stále předmětem zkoumání a často se tedy mění. Obecnou strukturu uvedenou na Obr. 10, však dodržuje většina. Pro nezávislé zkoumání vlastností perovskitových článků je dostupná soustava materiálů a instrukcí k výrobě od firmy Ossila. Výsledná struktura je pak složena ze skla s tenkou vodivou vrstvou ITO, pro extrakci děr je použit PEDOT:PSS, využitý perovskit je směs jodid-chlorid amin-methyl olovnatý ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$), přenos elektronů je zajištěn pomocí PC_{70}BM a elektroda je složena z vápníku a hliníku. [21]



Obr. 10 Obecná struktura perovskitového solárního článku firmy Ossila [22]

4.1.1 Materiály transparentní elektrody

Vodivá tenká vrstva ITO se skládá z india, kyslíku a cínu. Jedná se o polovodič typu N s šířkou pásma okolo 4 eV. Vrstva se používá hlavně pro svou dobrou vodivost a průhlednost ve viditelném spektru, které jsou kritické pro funkci solárního článku. Pro dosažení neoptimálnějších vlastností se zpravidla používá vrstva tvořená z 5 % SnO_2 a 95 % In_2O_3 . [23]

FTO je fluorem dotovaný oxid cíničitý. Jedná se o polovodič typu N s šířkou zakázaného pásma 4,11 eV. Materiál se používá ve formě tenké vrstvy na skleněném substrátu pro dotykové displeje, stínění, anti-statické povrchy a LED. Výhody materiálu jsou vysoká vodivost, průhlednost ve viditelném spektru a mechanická, chemická a tepelná odolnost. [24, 25]

4.1.2 Materiály pro přenos děr

Jako přenosová vrstva děr se používá PEDOT:PSS. Jedná se o průhledný vodivý polymer sestávající ze dvou ionomerů. Díky své unikátní kombinaci vodivosti, průhlednosti, tažnosti a snadnému zpracování se stal velmi používaným materiálem při vytváření elektronických tenkých vrstev. [26]

Spiro-MeOTAD je komplexní sloučenina uhlíku, vodíku, dusíku a kyslíku s krystalickou formou. Jedná se o materiál s nejlepší stabilitou a efektivitou pro přenos děr. Používá se pro organické LED, jako náhrada elektrolytu u DSSC a nově i pro perovskitové články. Jeho nevýhodou je poměrně vysoká cena. [27]

4.1.3 Perovskitová vrstva

Nejčastěji se pro absorpční vrstvu používá jako základ amino-methyl olovnatý ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Pb}$), který slouží jako část A a B z obecné perovskitové struktury ABX_3 . Částice X jsou zpravidla halogenidy. Nejpoužívanější je trijodid (I_3) a směsi jodid-chlorid ($\text{I}_{3-x}\text{Cl}_x$) nebo jodid-bromid ($\text{I}_{3-x}\text{Br}_x$). Některé perovskitové články také byly zkoušeny s čistě chloridem nebo bromidem.

4.1.4 Materiály pro přenos elektronů

Z DSSC se zachovalo použití TiO_2 . Z anorganických materiálů se dále využívá ZnO , které však trpí nestabilitou, a tak je nahrazováno SnO_2 .

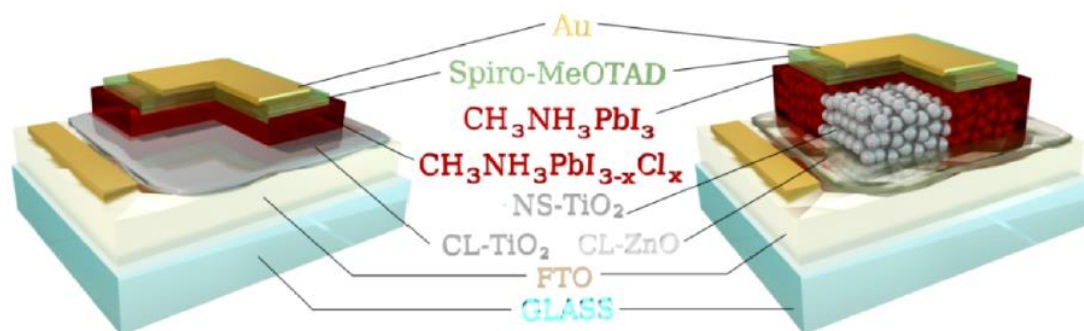
Organická vrstva pro přenos elektronů se používá PC_{70}BM . Jedná se o fullerenový akceptor elektronů často používaný v organických fotovoltaičských člancích. [28]

4.1.5 Materiály substrátové elektrody

Pro substrátovou elektrodu se používají klasické kovy využívané v elektrotechnice. Jedná se převážně o zlato a stříbro.

4.2 Vlastnosti

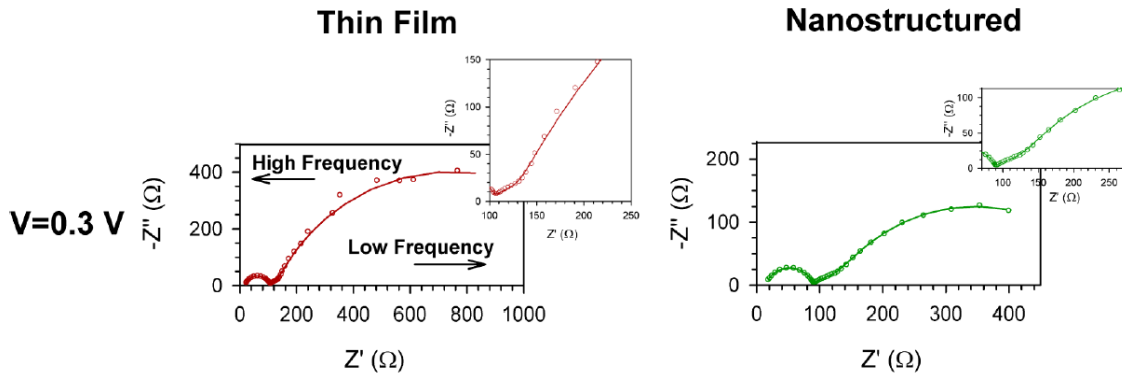
4.2.1 Porovnání planárního článku s nanostrukturovaným



Obr. 11 Zobrazení složení a struktury perovskitového článku formou tenké vrstvy (vlevo) a s polovodičovou nanostrukturou (vpravo) [20]

Při porovnání článků s tenkou vrstvou perovskitové absorpční vrstvy (thin film - TF) o tloušťce 412 nm a perovskitové vrstvy proložené nanostrukturou oxidu titaničitého (nanostructured - NS) o tloušťce 585 nm ukázala zátěžová charakteristika, že oba články mají podobné napětí na prázdno (TF – 0,95 V a NS – 0,908 V) ale TF má vyšší zkratový proud (TF – 17,5 mA/cm² a NS – 13,2 mA/cm²) a tedy i účinnost (TF 8,5% a NS – 4,9%). [20]

Výsledky impedanční spektroskopie (Obr. 12), provedené s přiloženým různým DC napětím, ukazují menší oblouk ve vysokých frekvencích, který je typický pro materiál použitý pro přenos děr, spiro-MeOTAD. V nižších frekvencích se pak objevuje lineární průběh (vyznačený v Obr. 12) přecházející do oblouku. Tento průběh je u solárních článků způsoben transportem a rekombinací nosičů náboje v aktivní vrstvě. Tento průběh se nazývá přenosové vedení (transmission line TL). Odezva TL v nižších frekvencích tedy značí obousměrný (elektrony a díry) přenos a rekombinaci po celé délce perovskitu. TL bylo pozorováno, pouze když difúzní délka byla vyšší než tloušťka perovskitové vrstvy. [20]



Obr. 12 Porovnání odezvy impedanční spektroskopie pro TF a NS článek. Měřeno pod iluminací odpovídající jednomu slunci s budícím střídavým napětím 30 mV superponovaným na DC napětí od 0 do 1 V pro frekvence 0,05 Hz do 400 kHz. [20]

Z podobnosti IS spekter u TF a NS článků lze usoudit, že přítomnost nanostruktury nijak zásadně nezasahuje do procesů unikátních perovskitu. Díky průběhu TL je možné uvažovat dva parametry, a to přenosovou rezistenci

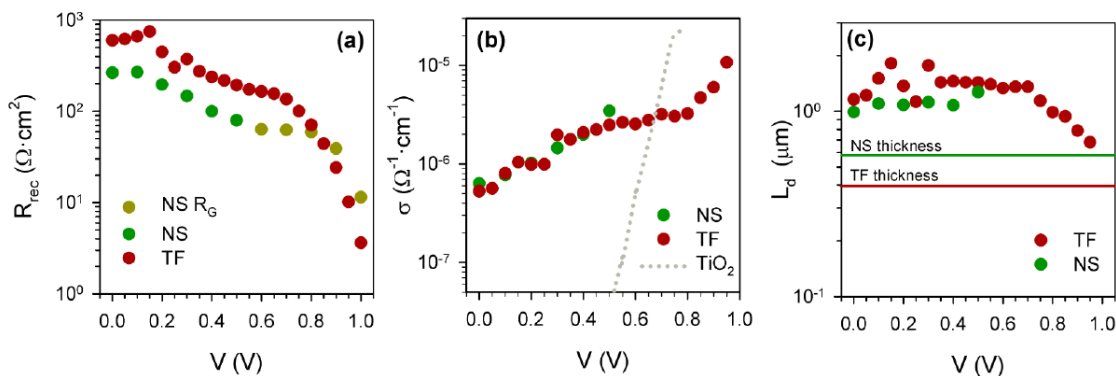
$$R_{tr} = \frac{L}{A\sigma} \quad (7)$$

kde L je tloušťka tenké vrstvy, A je plocha vrstvy a σ je vodivost, a rekombinační rezistenci

$$R_{rec} = \frac{1}{A} \left(\frac{\partial j_{rec}}{\partial V} \right)^{-1} \quad (8)$$

kde j_{rec} je rekombinační tok a V je přiložené napětí. Pomocí těchto parametrů je pak možné definovat difúzní délku

$$L_d = \left(\frac{R_{rec}}{R_{tr}} \right)^{\frac{1}{2}} L \quad (9)$$



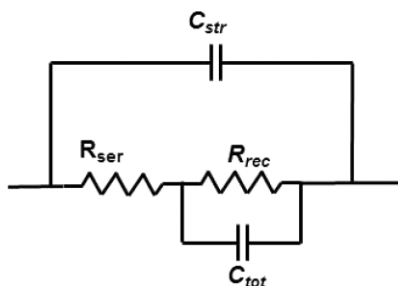
Obr. 13 Závislost rekombinační rezistence, vodivosti a difúzní délky na přiloženém napětí [20]

Dodatečné parametry vyčtené z IS spekter jsou na Obr. 13. Závislosti na přiloženém napětí jsou pro rekombinační rezistenci a vodivost podobné u NS a TF, nižší rekombinace u TF může být důvodem jejich zjištěné vyšší účinnosti. Se zvyšujícím se přiloženým napětím mírně nabývá difúzní délka u NS (typické pro DSSC) a ubývá u TF. Difúzní délka je tedy jednoznačně ovlivněna přítomností nanostruktury. [20]

4.2.2 Studie vlastností perovskitového článku

V Clarendonské laboratoři v Anglii byla testována série dvanácti článků týmem A. Pocketta. Použitý substrát bylo sklo s vrstvou FTO, na kterou byl nanesen oxid titaničitý pro přenos elektronů. Perovskitová vrstva byla tvořena se směsným halogenidem $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ s tloušťkou 600 nm. Přenos děr je zajištěn materiálem spiro-OMeTAD a kovová elektroda je tvořena ze zlata. [11]

Zátěžové charakteristiky ukázaly rozdíly v parametrech článků v rozmezí 1,2 % pro vlnové délky 400 až 1100 nm. IMPS a IMVS byly provedeny se zdrojem světla řízeným stejnosměrným napětím se střídavou složkou se sinusovým průběhem a amplitudou 10 % stejnosměrného napětí. Články byly osvětleny intenzitou 0,1 slunce monochromatickým zdrojem, jehož skutečná intenzita byla monitorována referenčním senzorem v rámci měřicího systému. [11]

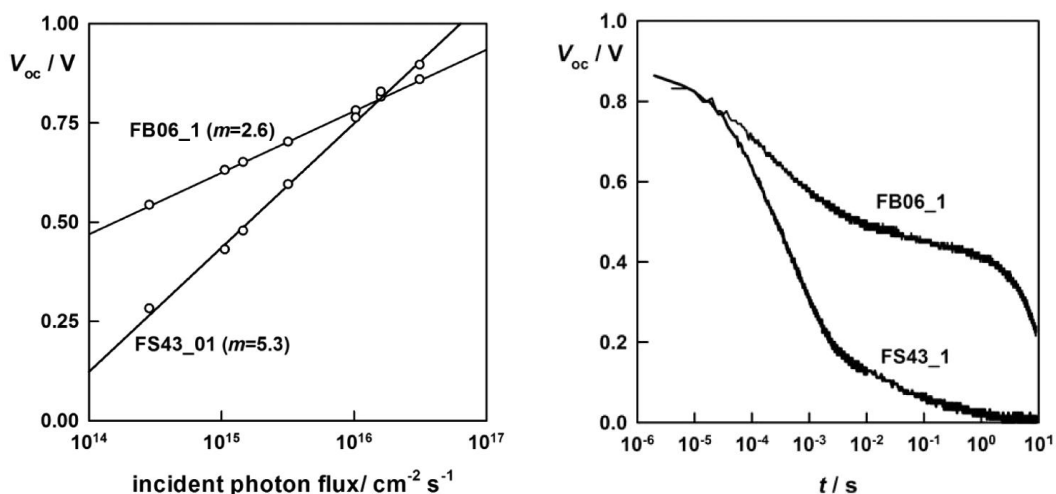


Obr. 14 Navržený náhradní obvod pro planární článek pro frekvence nad 100 Hz. C_{total} vyjadřuje celkovou kapacitu článku, R_{rec} je rekombinační rezistence, R_{ser} je celkový odpor

článku a C_{str} je parazitní kapacita [11]

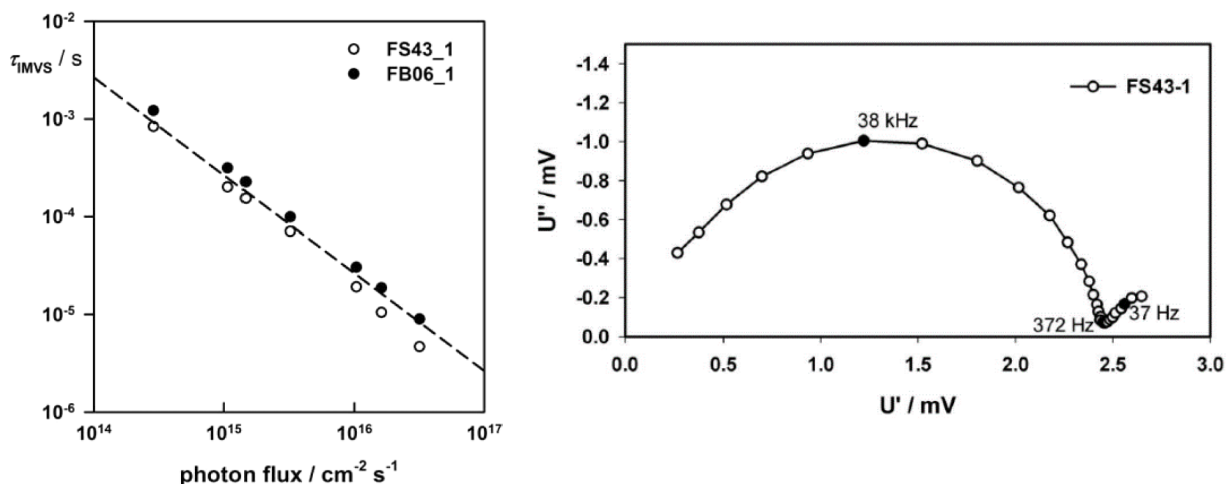
Z vyrobených článků byly nejdetailněji studovány dva označené FS43_1 a FB06_1 s naměřenými účinnostmi 11,98 % a 9,6 %. Tyto dva články představují zástupce dvou skupin, které byly rozděleny dle závislosti jejich napětí naprázdno na intenzitě osvětlení. Tato závislost byla zjednodušeně popsána parametrem m , vyjadřujícím strmost lineárního průběhu (vyšší m znamená vyšší strmost, a tedy větší změnu napětí článku při změně intenzity). Přestože všechny články byly vytvořeny stejným postupem, má skupina FS43_1 $m=5,3$ a skupina FB06_1 $m=2,6$. [11]

Podobný efekt už pozorován byl, a to při zkoušení trijodidové amin-methyl olovnaté vrstvy perovskitu mezi dvěma zlatými elektrodami. Stejně vyrobené články vykazovali značně rozdílné odezvy fotoproudu na náhlé osvětlení. Autoři toto chování přisoudili rozdílným natočením jednotlivých částic ve struktuře způsobené velmi vysokou citlivostí na parametry výrobních kroků. [29]

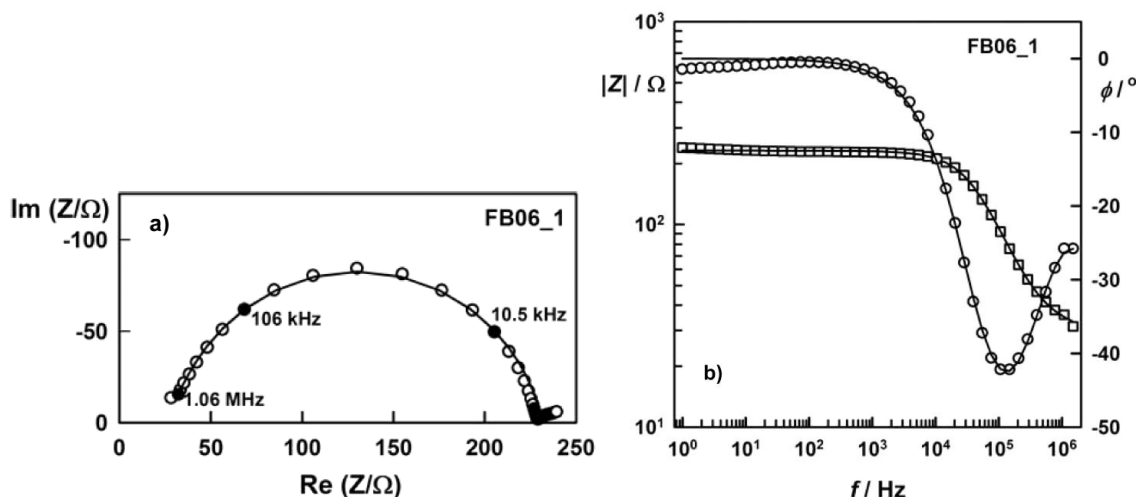


Obr. 15 Závislost napětí naprázdno na osvětlení článku (vlevo) a zobrazení rozdílu vzniklých skupin. Závislost napětí naprázdno na čase po přechodu z osvětleného stavu do neosvětleného, OCVD (vpravo) [11]

Výsledky OCVD měření (Obr. 15) ukazují velmi pomalý úpadek napětí v čase a opět značné rozdíly mezi dvěma skupinami článků. Na druhou stranu délky doby života nosičů změřené pomocí IMVS v závislosti na osvětlení jsou téměř totožné. [11]



Obr. 16 Závislost doby života na osvětlení (vlevo) a výsledek IMVS (vpravo) pod iluminací vyjádřenou v množství dopadajících fotonů $3,17 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. [11]



Obr. 17 Výsledek impedanční spektroskopie měřené při iluminaci vyjádřené v množství dopadajících fotonů $3,17 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a vlnové délce 625 nm [11]

Výsledky impedanční spektroskopie při všech intenzitách vykazují tři různé typické obrazce. Ve středních frekvencích je výsledný oblouk připisován celkové kapacitě perovskitové vrstvy C_{total} a rekombinační rezistivitě R_{rec} . Oblouk je dále ve vysokých frekvencích zkreslen dalším obrazcem, ten není kompletní, ale je přisuzován k parazitní kapacitě konektorů. A třetí obrazec se vyskytuje ve frekvencích pod 100 Hz. [11]

V těchto výsledcích IS není pozorován obrazec odpovídající přenosovému vedení, autoři tedy tento dříve pozorovaný jev připisují přítomnosti nanostruktury oxidu titaničitého. Při pokusech o fitování odezvy IS náhradním obvodem se ukázal navrhnutý náhradní obvod (Obr. 14) vhodný s jednou změnou, a to nahrazení C_{total} kapacity prvkem s konstantním fázovým posunem. Případně fitování pouze středofrekvenčního oblouku zjednodušeným obvodem bez parazitní kapacity přineslo také uspokojující výsledky.

Kapacita C_{total} při tomto zjednodušeném obvodu, pak odpovídala teoreticky vypočtené kapacitě z rozměrů a materiálových konstant článku.[11]

Celková zjištěná kapacita C_{total} se pro různé intenzity osvětlení příliš nemění, lze tedy usoudit, že kapacita článku je hlavně závislá na jeho rozměrech a permitivitě než na nahromaděném náboji. [11]

5 PRAKTICKÁ ČÁST

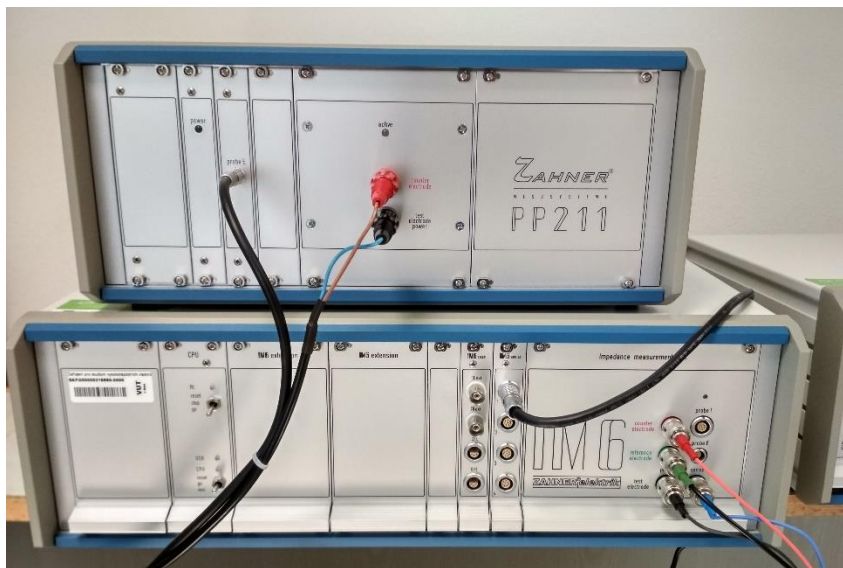
Prvním cílem praktické části je vyhodnotit vliv topologie vyrobených experimentálních článků na jejich měřené vlastnosti. Druhým cílem je vyhodnotit vliv vlnové délky použitého světelného zdroje při měření na zkoumané vlastnosti článků.

Jednotlivé vlivy jsou zkoumány pomocí metod IMPS, IMVS, zatěžovacích charakteristik, impedanční spektroskopie a fotospektroskopie.

5.1 Měřicí zařízení

K měření perovskitových fotovoltaiických článků byla použita měřicí sestava CIMPS od společnosti Zahner. Měřicí systém je uzpůsoben pro výzkum a zkoušení fotocitlivých vzorků se zaměřením na fotovoltaiické články. Primární funkce sestavy je měření intenzitou modulovaného fotonapětí a fotoproudu. Další možnosti měřicí soustavy jsou statická měření závislosti proudu nebo napětí na intenzitě osvětlení, měření zatěžovacích charakteristik s výpočtem fill faktoru, metody impedanční spektroskopie a měření závislosti fotoproudu na vlnové délce dopadajícího světla.

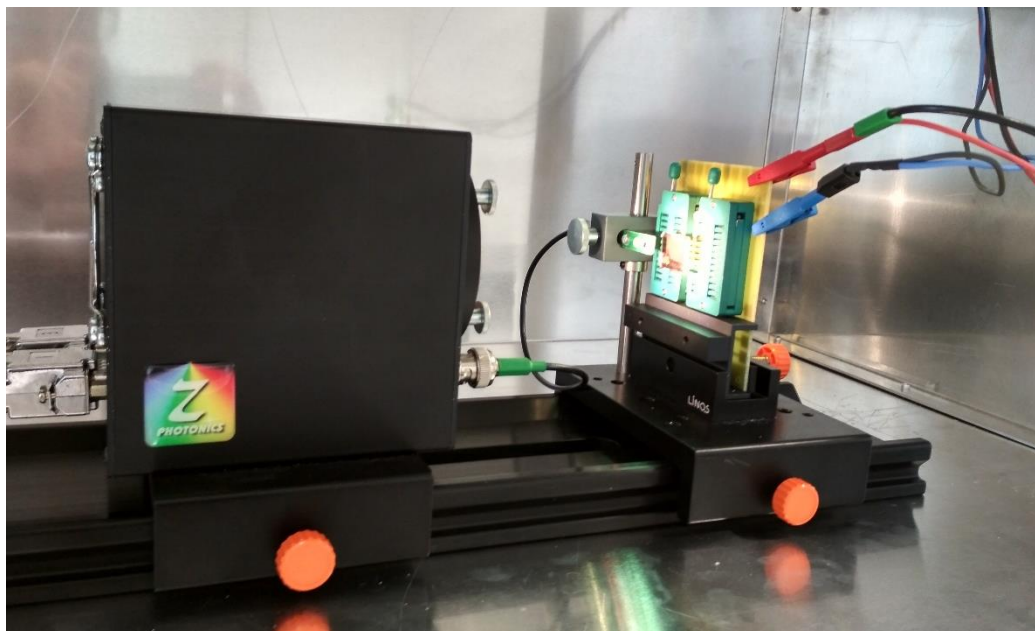
Sestava se skládá z jednotky potenciostatu Zahner PP211 ovládající hlavní ozařovací jednotku. Modul dokáže ovládat různorodé světelné zdroje Zahner, které jsou dodávány s kalibračními soubory pro daný světelný zdroj. Světelný zdroj lze nastavovat buď přímo pomocí regulace napětí dodávaného zdroji, nebo zadáváním požadované intenzity světla, která je dle dostupných konstant přepočtena na požadované napětí. Výstupní intenzita světla je také kontrolována zpětnou vazbou z přiložené fotodiody. Do stejnosměrného napětí přiváděného na světelný zdroj lze přidat střídavá složka napětí o určité frekvenci sinusového průběhu.



Obr. 18 Měřicí systém Zahner CIMPS

Druhá jednotka sestavy je Zahner IM6 potenciostat a multimetr připojený na zkoumaný vzorek. Jednotka je dále schopna přivést na vzorek střídavou složku napětí nebo proudu nastavené frekvence sinusového průběhu.

Samotný vzorek je umístěn v komoře izolující okolní světlo. Vzorek je upevněn svisle proti světelnému zdroji ve výrobcem stanovené vzdálenosti. Vedle vzorku se dále nachází fotodioda, která jako součást měřicího systému poskytuje zpětnou vazbu o skutečné intenzitě osvětlení na vzorku.



Obr. 19 Umístění vzorku

5.1.1 Zdroje světla

Pro měření byly k dispozici čtyři zdroje světla. Širokopásmový zdroj bílého světla s označením WLR02 vhodný k simulaci venkovního osvětlení, dva monochromatické moduly LS447 a LS627 do zdroje světla a laditelný monochromatický zdroj TLS03 s dvaceti diskretními vlnovými délkami a možností spojitého ladění s nižší přesností. Laditelný zdroj TLS03 je výhradně použit pro měření závislosti fotoproudu na vlnové délce dopadajícího záření. Zdroj je schopen vyzařovat vlnové délky od 365 nm do 1020 nm pomocí dvaceti tří jednotlivých LED zdrojů světla. V oblasti 410 nm až 710 nm je použit monochromátor s rozlišitelností 1 nm a šířkou pásma 15 nm.[14]



Obr. 20 Zdroje světla měřicího systému (z leva) TLS03, WLR02, LS447 a LS627

Tab. 1 Přehled modulů světelných zdrojů

Zdroj	Vlnová délka	Pásma	Max. intenzita
	nm	nm	W*m ⁻²
WLR02	608	104	420
LS447	452	14	1030
LS627	631	11	750
TLS03	365 - 1020	15 (410 – 720) 10 – 60 (ostatní)	závisí na konkrétní vlnové délce

5.2 Měřicí metody

Měřicí soustava Zahner je schopna využívat různorodých metod měření pro zkoumání fotovoltaiických článků. V této práci jsou využívány následující:

Intenzitou modulovaná spektroskopie fotoproudu (IMPS) nebo fotonapětí (IMVS), kde vzorek je osvětlen zdrojem s nastavenou intenzitou v Wm^{-2} a mírnou fluktuací nastavenou ve V. Na vzorku je potenciostatem udržována stanovená úroveň napětí při měření fotoproudu nebo úroveň proudu při měření fotonapětí. Sledovaná foto-veličina je zaznamenávána jako komplexní číslo v závislosti na frekvenci fluktuace světelného zdroje.

Impedanční spektroskopie (IS) je měřena se vzorkem pod stálým osvětlením s intenzitou zadanou v Wm^{-2} . Na vzorku je pomocí potenciostatu udržována stálá úroveň napětí se superponovanou střídavou složkou. Odezva vzorku je použita pro výpočet impedance, která je následně vynesena v závislosti na frekvenci.

Zatěžovací charakteristiky při daném stálém osvětlení. Potenciostatem je simulována zátěž od rozpojeného obvodu do zkratu. Krok je určen maximální změnou napětí v mV. Sledované napětí a proud vzorku jsou následně vyneseny do ampér-voltové charakteristiky.

Spektroskopie fotoproudu v závislosti na vlnové délce dopadajícího záření. Pro tuto metodu je výhradně použit světelný zdroj TLS03. Na článku je během měření potenciostatem udržováno stále napětí. Výsledný fotoproud je zaznamenáván v komplexním formátu.

5.3 Měření perovskitové vzorky

Zkoumané vzorky fotovoltaiických perovskitových článků byly vyrobeny na chemické fakultě pomocí materiálů a návodů dodaných firmou Ossila. Články jsou složeny ze skla s tenkou vodivou vrstvou ITO tvořící průhlednou elektrodu, pro extrakci děr je použit PEDOT:PSS, využitý perovskit je směs jodid-chlorid amin-methyl olovnatý ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$), přenos elektronů je zajištěn pomocí PC_{70}BM a druhá elektroda je složena z vápníku a hliníku. [21]



Obr. 21 Ukázka používaných solárních článků a schéma s označením elektrod

Každý článek se dělí na šest samostatných průhledných elektrod (značeny p1-p6), které jsou natištěny ve stejné vrstvě. Všechny ostatní vrstvy článku jsou pro těchto šest elektrod společné. Vzorky mají povrch 12 mm^2 a tloušťku perovskitové vrstvy 450 nm .

5.3.1 Postup výroby měřených perovskitových vzorků

Uvedený postup výroby odpovídá návodu od firmy Ossila adoptovaný chemickou fakultou.[21]

Substrát Ossila S101 byl ponořen na 5 minut do ultrazvukové lázně v $\sim 10\%$ roztoku NaOH, substrát byl následně opláchnut destilovanou vodou a ponořen na dalších 5 minut do ultrazvukové lázně isopropanolu. Po opláchnutí ethanolem byl substrát nakonec osušen stlačeným vzduchem.

Použitý materiál pro přenos děr PEDOT:PSS (s označením Clevios P VP AI 4083) byl filtrován přes polyvinylidenfluoridový filtr ($0,45 \mu\text{m}$). Vrstva byla nanášena metodou spin-coatingu při otáčkách 4500 RPM po 30 sekund. Po nanesení byl vzorek položen na hotplate vyhřátý na 120°C na dobu minimálně 10 minut. Vzorek byl nakonec uchován v glove-boxu s maximální relativní vlhkostí 15% .

Perovskitový inkoust s označením Ossila I101 byl před nanášením předeříván na teplotu 70°C po dobu přibližně dvou hodin a pak ponechán k vychladnutí na pokojovou teplotu. Na připravený substrát bylo nanášeno $30 \mu\text{l}$ perovskitového inkoustu pomocí spin-coatingu při otáčkách 4000 RPM po 30 sekund. Po nanesení byl substrát umístěn na hotplate vyhřátý na 90°C na dobu 110 minut. Po nahřátí byla vrstva perovskitového inkoustu otřena pomocí dimethylformamidu pro odstranění prekursoru. Substrát byl nakonec umístěn zpět na hotplate na dalších 10 minut pro dotvoření perovskitové vrstvy a nakonec umístěn do dusíkového glove-boxu.

Vrstva pro přenos elektronů je PC₆₀BM s značením Ossila M111. Roztok pro depozici byl připraven z $10,4 \text{ mg}$ přípravku rozpuštěném v $200 \mu\text{l}$ chlorbenzenu a umístěn na hotplate vyhřátý na 60°C pro zajištění dokonalého rozpuštění, roztok byl následně zchlazen na pokojovou teplotu. Na substrát bylo nanášeno $20 \mu\text{l}$ roztoku metodou spin-coatingu při otáčkách 1000 RPM po dobu 40 sekund.

Konečné elektrody byly nanášeny napařováním nejdříve ~5 nm vápníku a následně ~130 nm hliníku. Článek byl finalizován enkapsulací pomocí epoxidové pryskyřice s označením Ossila E132. Pryskyřice byla vytvrzena ultrafialovým zářením po dobu 20 minut.

5.4 Zkoumání vlivu topologie vzorku

Společné vrstvy šesti elektrod na jednom substrátu daly za vznik otázky, zda se nemohou navzájem ovlivňovat, jelikož při měřeních se osvětluje celý substrát. Pro zjištění existence nějakého výraznějšího vlivu byly použity organické fotovoltaické články totožné topologie, s příslibem větší stability oproti perovskitovým článkům.

Vyrobena byla celkem pět vzorků (označených vzorek 1-5) organických článků. K nim byla dále vytvořena stínítka, která po nasazení na článek izolovala jednu z elektrod a ostatní ponechala zastíněné. Vyrobena byla celkem tři stínítka, každé pro jinou elektrodu. Izolovaně osvětlit bylo tedy možné elektrody p4, p5 a p6.

5.4.1 Pozorované změny v člancích

V průběhu měření byl pozorován velmi nepříznivý jev poklesu napětí na člancích, který je pak efektivně znehodnotil pro další měření. Jev byl prvně pozorován na vzorku 5, který byl měřen jako první. K poklesu napětí došlo v průběhu jednoho z měření, avšak tato skutečnost byla objevena až po vyřazení tří elektrod. Prvním podezřením na příčinu byla chyba v metodě měření a tak byly kroky měření přezkoumány a upraveny pro odstranění možné příčiny. Na žádnou se však nepodařilo přijít a v průběhu zkoumání byly vyřazeny zbývající tři elektrody. Pokles napětí byl u všech velmi podobný, kdy z původních ~0,8 V při osvětlení 300 Wm^{-2} kleslo napětí na pár desítek milivoltů. Takové chování bylo neočekávané a tudíž nebylo zaznamenáno více dat. Měření provedená na vzorku 5 tedy nejsou zahrnuta ve vyhodnoceních.

Ve snaze odhalit příčinu bylo napětí na člancích průběžně kontrolováno a následně zaznamenáváno. Vzorek 2 byl měřen jako druhý a byly na něm zjištěny dva důležité poznatky. Pokles napětí nastává po zapnutí potenciostatu pro udržování napětí na článku 0 V anebo po změření IMPS. A pokles nenastane vždy, přestože na vzorku 5 tomu tak bylo. V níže uvedených tabulkách jsou záznamy z kontrol článků zaměřených na elektrody p4-6. Vynechané buňky v tabulkách znamenají, že na elektrodu nebylo v kroku nic připojeno.

Tab. 2 Sledování změn v napětí na organickém vzorku 1

	P4	P5	P6	Poznámka
	V	V	V	
1	0,816	0,817	0,816	Počáteční stav
2	0,806	-	-	po udržování 0 V potenciostatem po dobu 5 minut
3	0,802	-	-	po změření dvou IMPS
4		0,803	0,801	po udržování 0 V potenciostatem po dobu 3 minut
5		0,801	0,797	po změření dvou IMPS

Tab. 3 Sledování změn napětí na organickém vzorku 2

	P4	P5	P6	Poznámka
	V	V	V	
1	0,054	0,818	0,706	po změření dvou IMPS

Tab. 4 Sledování změn napětí na organickém vzorku 3

	P4	P5	P6	Poznámka
	V	V	V	
1	0,813	0,821	0,759	Počáteční stav
2	0,801	0,808	0,037	po udržování 0 V potenciostatem po dobu 3 minut
3	0,521	0,603	-	po změření dvou IMPS

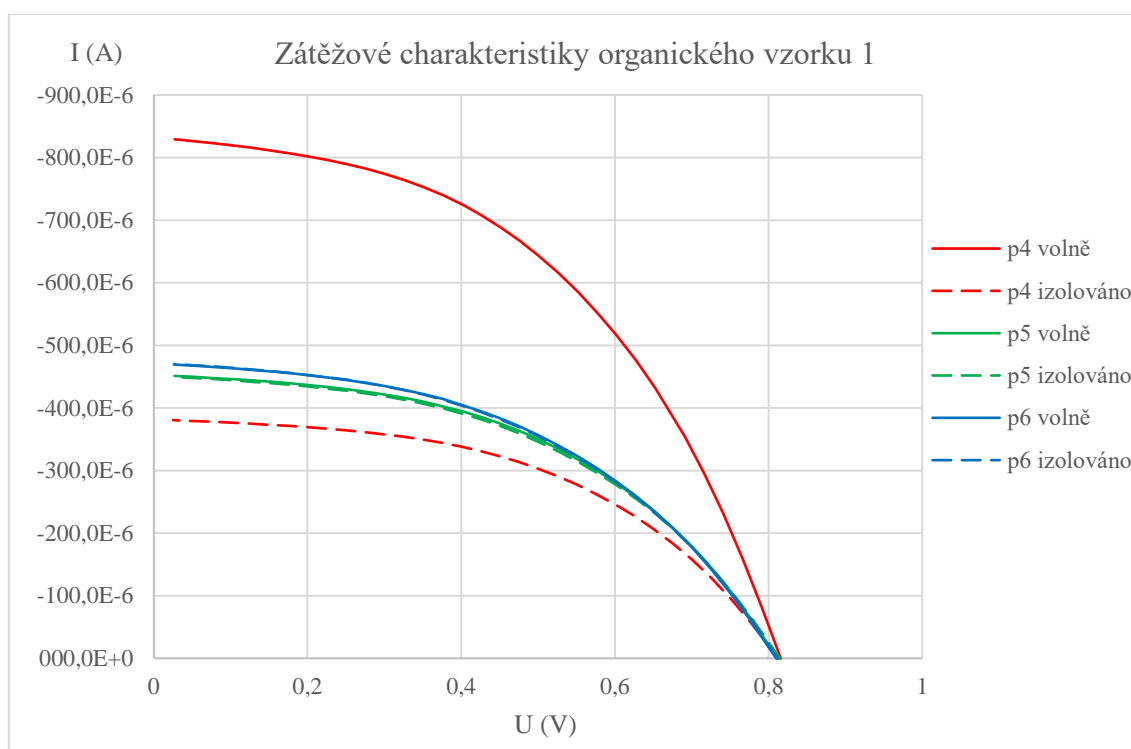
Tab. 5 Sledování změn napětí na organickém vzorku 4

	P4	P5	P6	Poznámka
	V	V	V	
1	0,767	0,766	0,765	Počáteční stav
2	-	0,473	0,168	po změření dvou IMPS
3	0,764	-	-	po udržování 0 V potenciostatem po dobu 1 minuty
4	0,763	-	-	po udržování 0 V potenciostatem po dobu 3 minut
5	0,760	-	-	po změření dvou IMPS

K vyhodnocování vlivu zastínění byly použity všechny výsledky zátěžových charakteristik, protože žádná z nich nezpůsobila pokles. Výsledky IMPS byly použity, pokud po nich na článku buď nenastal pokles (v tabulkách označeno zeleně) nebo nastal jen mírný pokles (v tabulkách označeno oranžově). Příčina nebo jasný důvod zjištěných poklesů nebyl nalezen. Předpokládá se, že články obsahovaly vadu z výroby, která se však projevila až při připojení potenciostatu nebo provedení IMPS, čímž by se vysvětlilo, proč byly ovlivněny jen některé články.

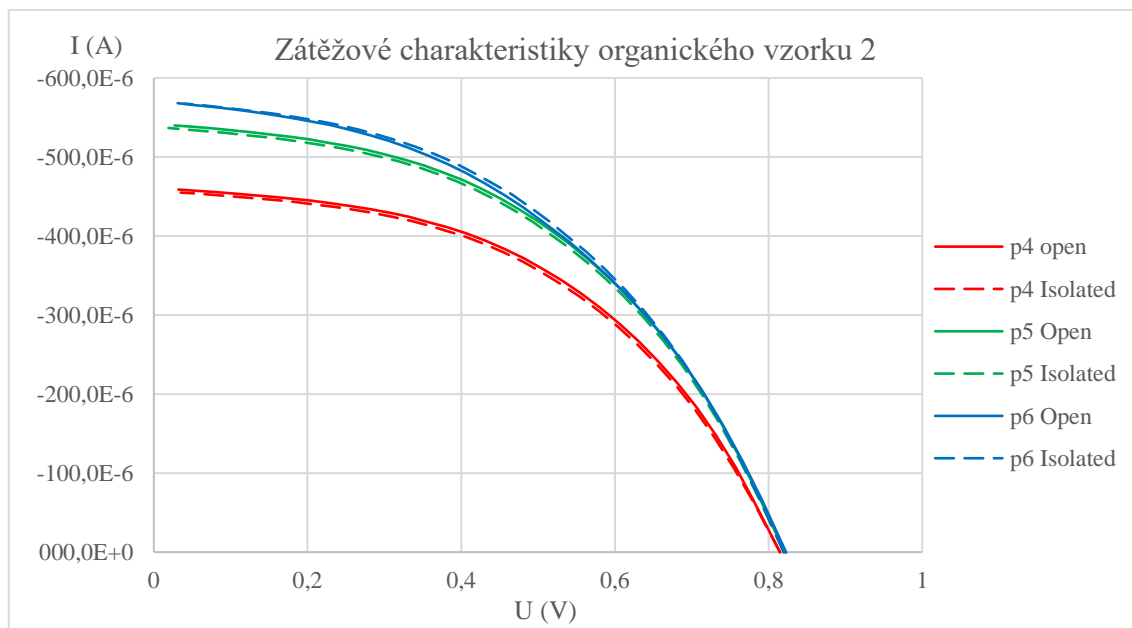
5.4.2 Zátěžové charakteristiky

Charakteristiky byly měřeny polychromatickým zdrojem světla WLR02 při intenzitě 300 Wm^{-2} . Nastavený krok byl 25 mV a ustalovací doba 1 sekunda.



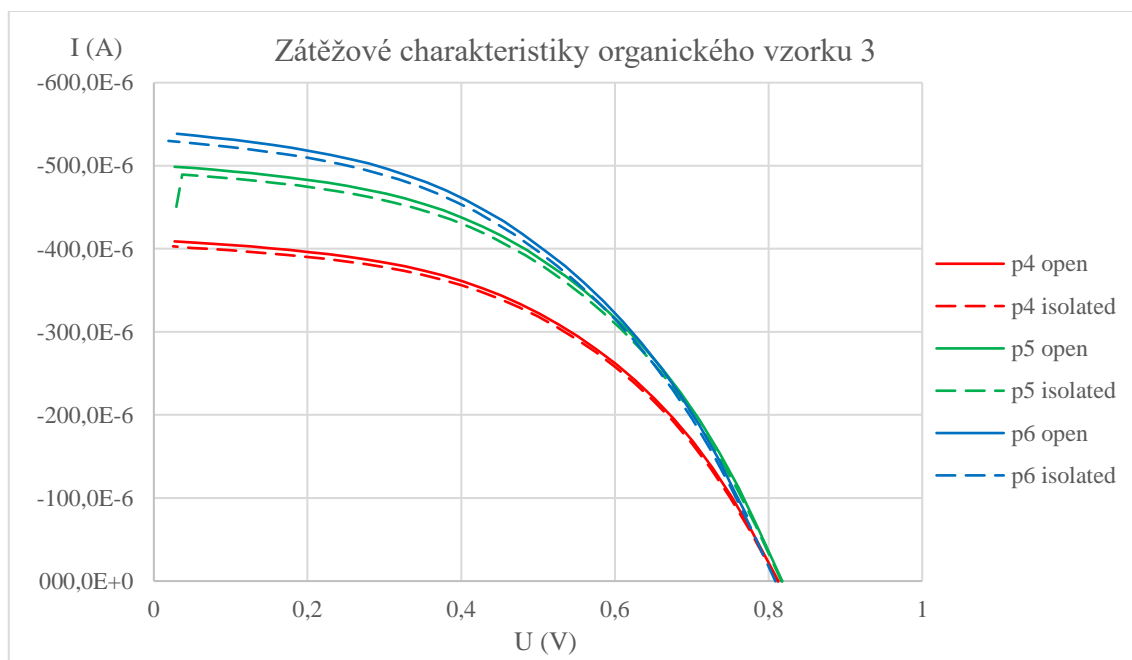
Obr. 22 Zátěžové charakteristiky organického vzorku 1

Při měření vzorku 1 se na elektrodě p4 vyskytla pozoruhodná anomálie. Oproti elektrodám p5 a p6 generuje elektroda p4 téměř dvojnásobný proud a je velmi výrazně ovlivněna zastíněním vzorku, kdy její proud nakrátko je téměř poloviční oproti nezastíněnému vzorku. Zbylé dvě elektrody jsou zastíněním téměř neovlivněny.



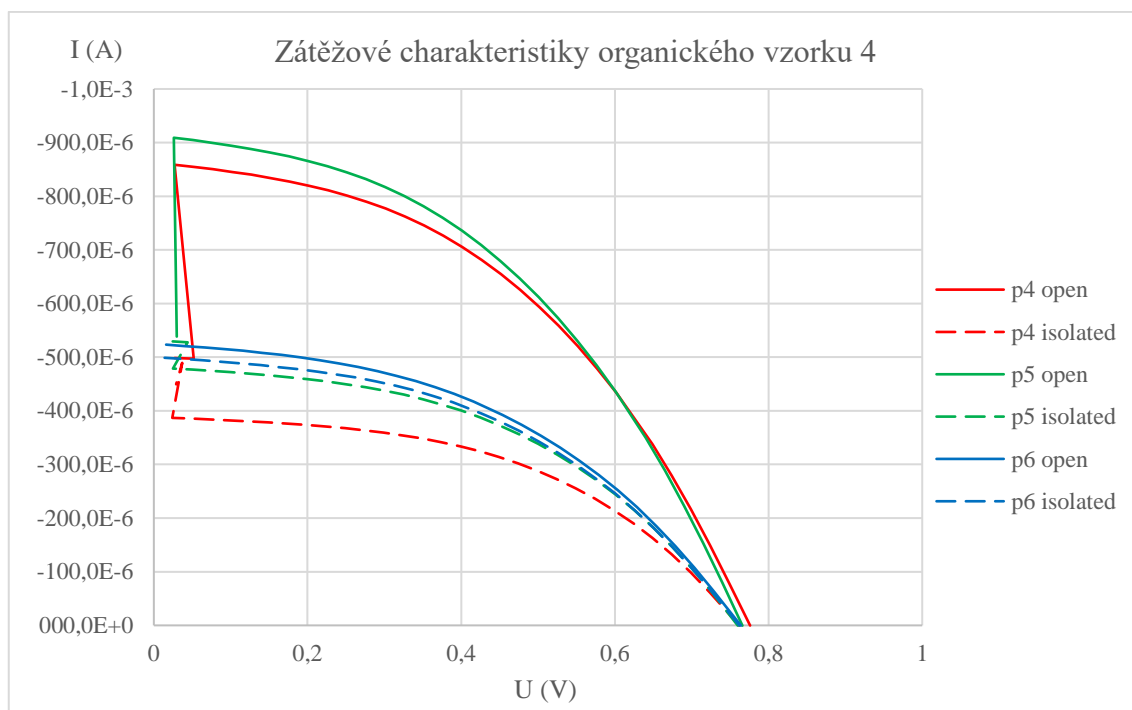
Obr. 23 Zátěžové charakteristiky organického vzorku 2

Měření zatěžovacích charakteristik na vzorku 2 naznačuje jen minimální vliv zastínění. U elektrody p6 je v části charakteristiky proud generovaný při zastínění vyšší než při nezastínění. To je vzhledem k blízkosti těchto křivek pravděpodobně způsobeno náhodnými vlivy na měření.



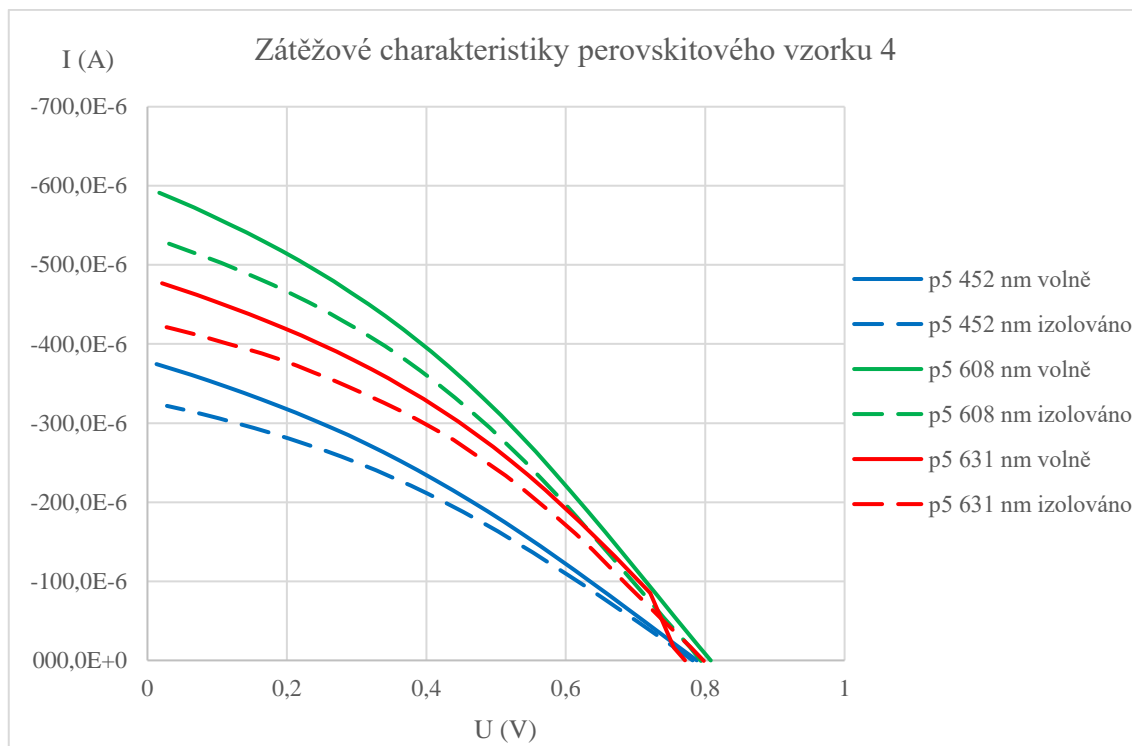
Obr. 24 Zátěžové charakteristiky organického vzorku 3

U zatěžových charakteristik vzorku 3 je pokles proudu poněkud výraznější, ale celkový vliv je stále minimální.



Obr. 25 Zátěžové charakteristiky organického vzorku 4

Na zátěžových charakteristikách vzorku 4 se znovu vyskytují anomálie jako u elektrody p4 vzorku 1. Jejich chování vzhledem k zastínění a k dosahovaným proudům bez zastínění je téměř totožné. Žádného uspokojivého vysvětlení tohoto jevu nebylo dosaženo. Elektroda p4 vzorku 4 byla pro kontrolu měřena vícekrát se zastíněním i bez zastínění. Pozorované chování tedy pravděpodobně není způsobeno chybou při měření. Pro vyhodnocení vlivu zastínění byly brány v úvahu pouze většinové výsledky ostatních elektrod.



Obr. 26 Zátěžové charakteristiky elektrody p5 perovskitového vzorku 4 se zastíněním a bez, při použití různých světelných zdrojů

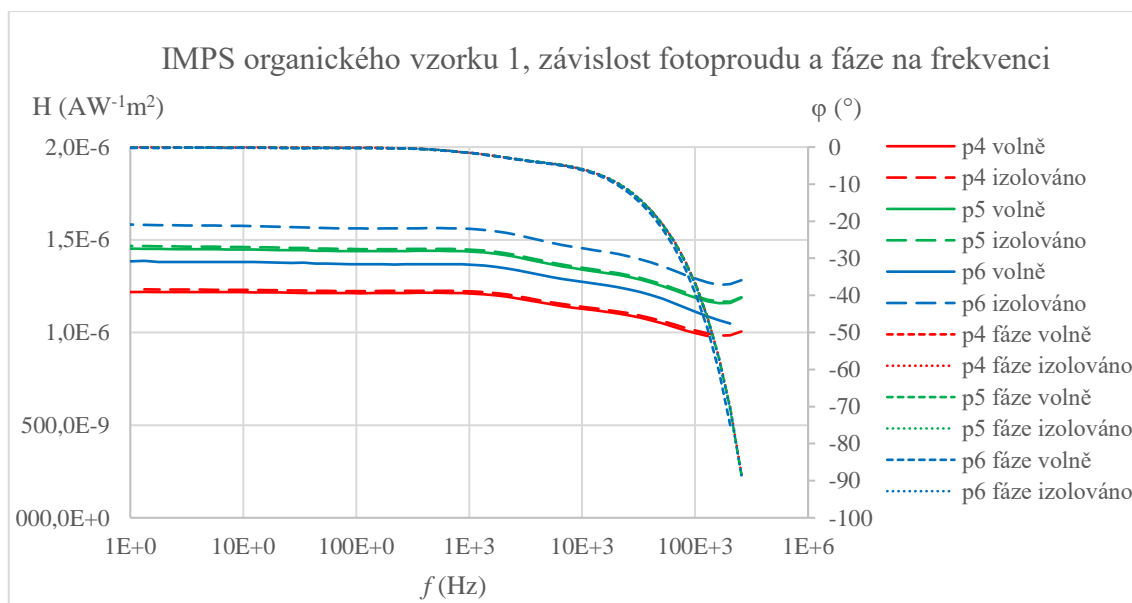
Dodatečně byl vliv zastínění měřen také na perovskitovém vzorku společně se zaměřením na vliv použitého zdroje světla. Měření je v souladu s měřením většiny organických vzorků. Zastínění má omezený vliv na článkem generovaný proud, přičemž konkrétní hodnoty poklesu výrazně závisí na jednotlivém článku. Vypočtené hodnoty poklesů jsou uvedeny v Tab. 6.

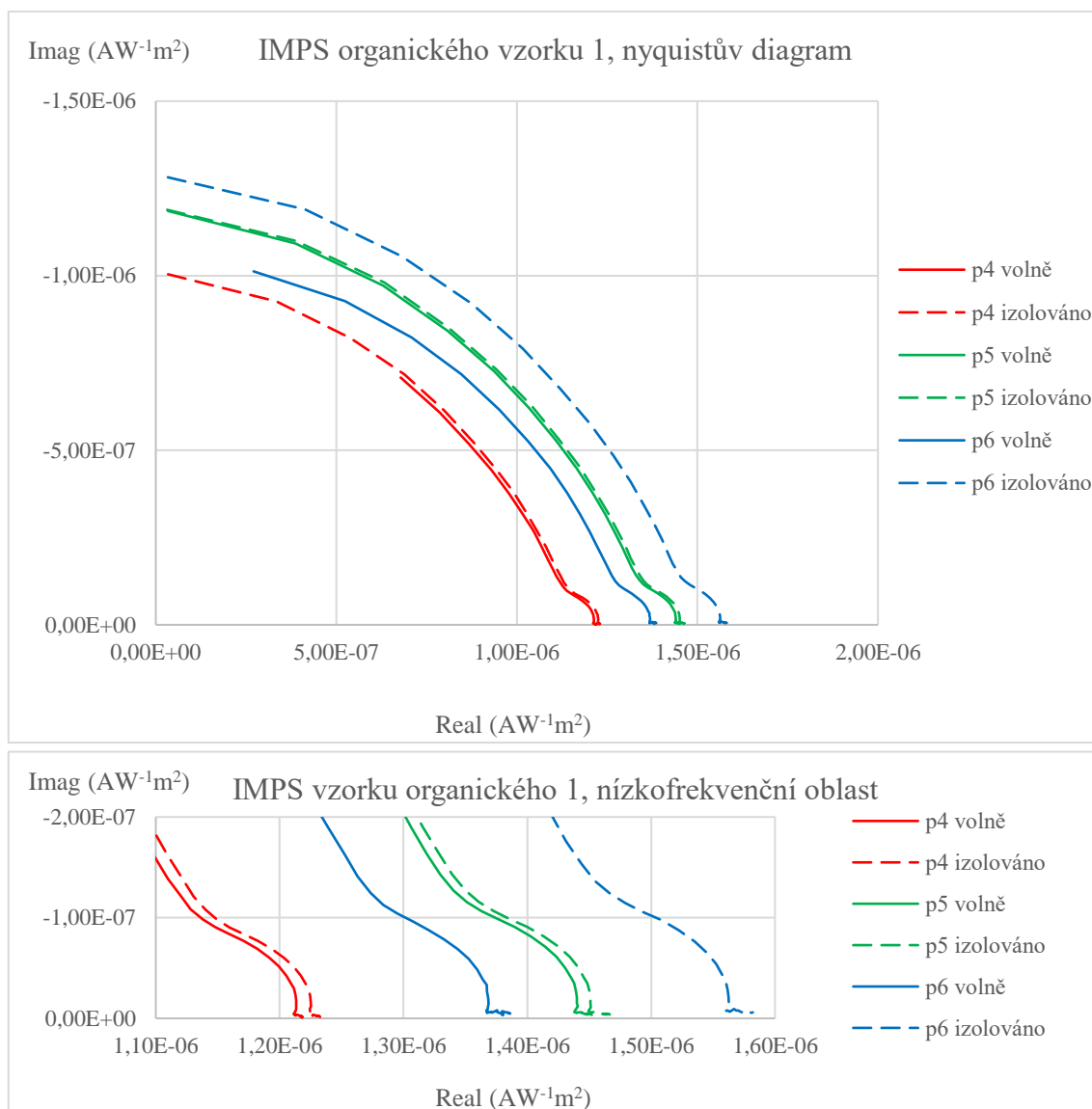
Tab. 6 Tabulka vážených průměrů poklesu proudu na jednotlivých elektrodách při zastínění vzorku

Organické vzorky			
Vzorek 1	Pokles proudu (%)	Vzorek 3	Pokles proudu (%)
P5	0,77	P4	1,61
P6	0,29	P5	1,84
Vzorek 2	Pokles proudu (%)	P6	1,95
P4	1,26	Vzorek 4	Pokles proudu (%)
P5	1,08	P6	4,25
P6	0,92		
Perovskitový vzorek 4 elektroda P5			
Zdroj	Pokles proudu (%)		
WLR02 (608 nm)	9,76		
LS627 (631 nm)	10,33		
LS447 (452 nm)	10,93		

5.4.3 IMPS

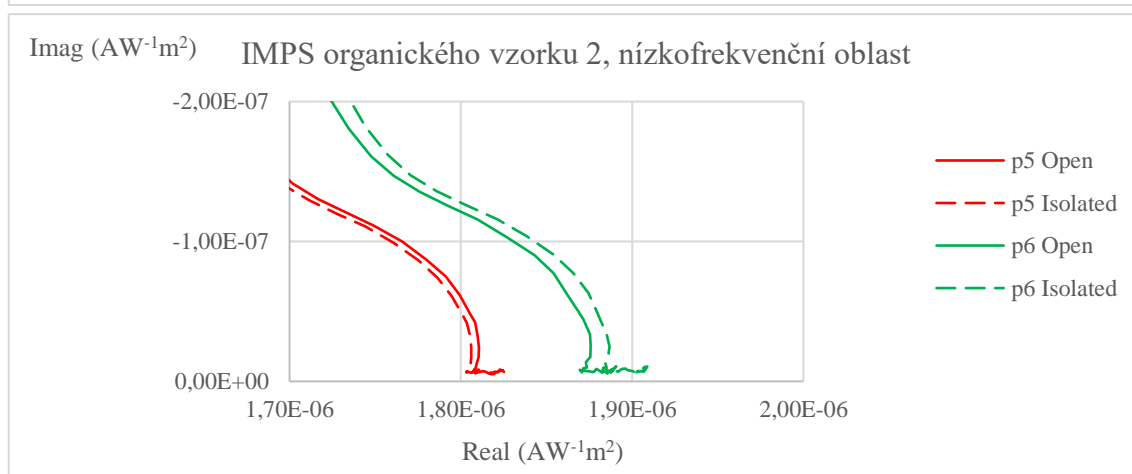
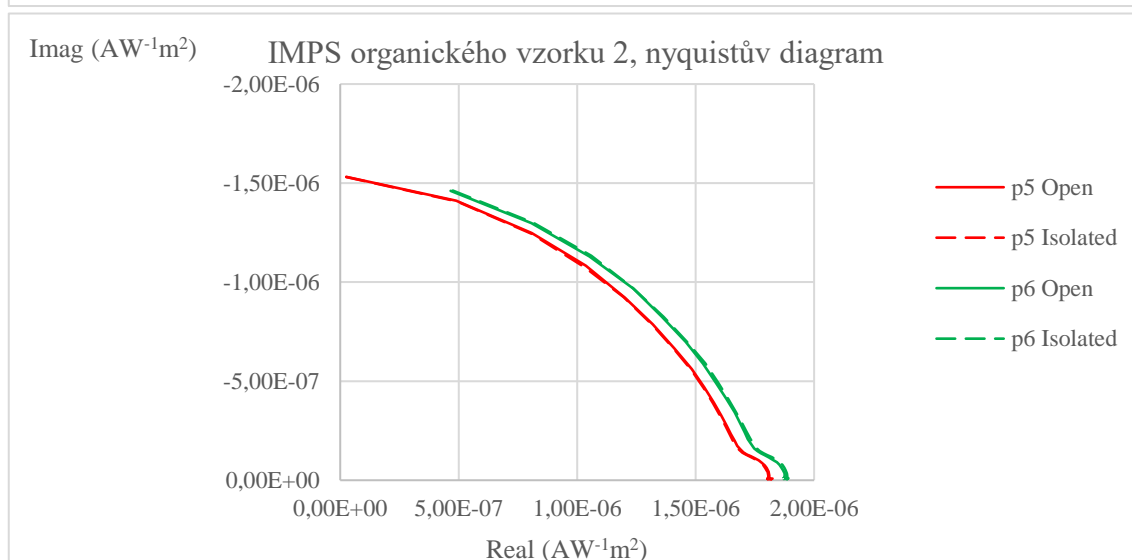
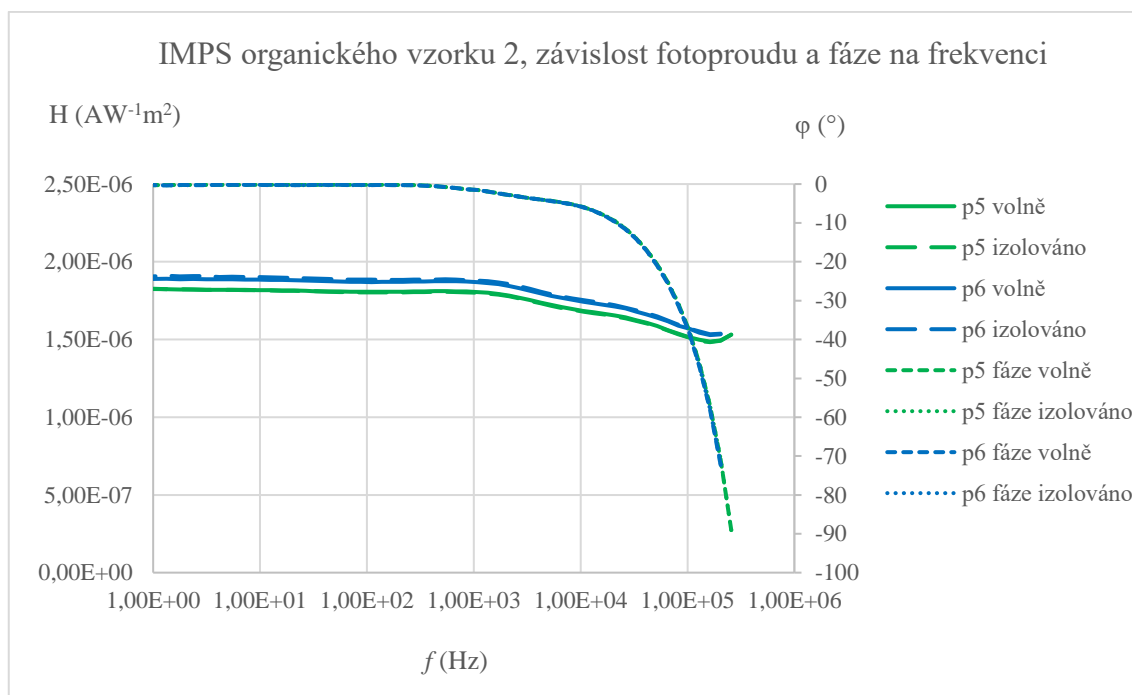
IMPS bylo měřeno při osvětlení polychromatickým zdrojem světla WLR02 při intenzitě 300 Wm^{-2} a se superponovanou střídavou složkou 100 mV. Na měřeném článku bylo potenciostatem udržováno napětí 0 V.



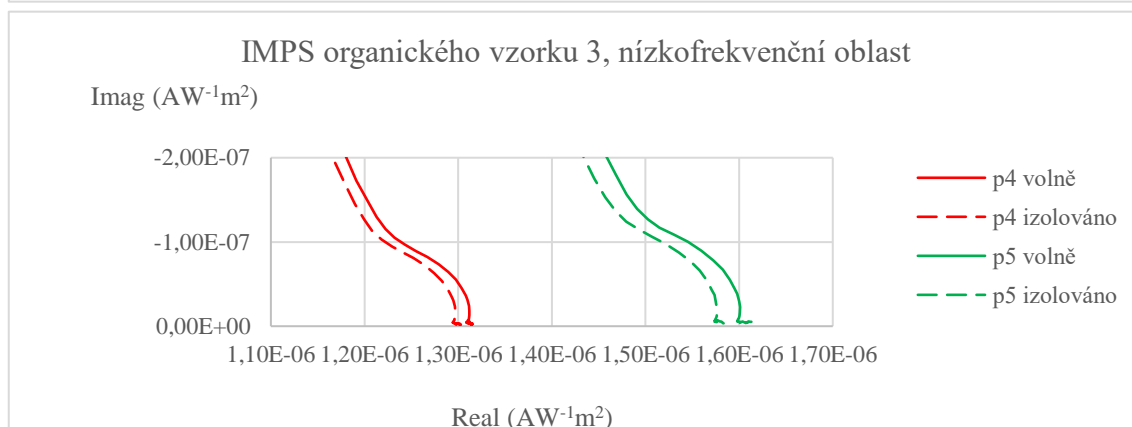
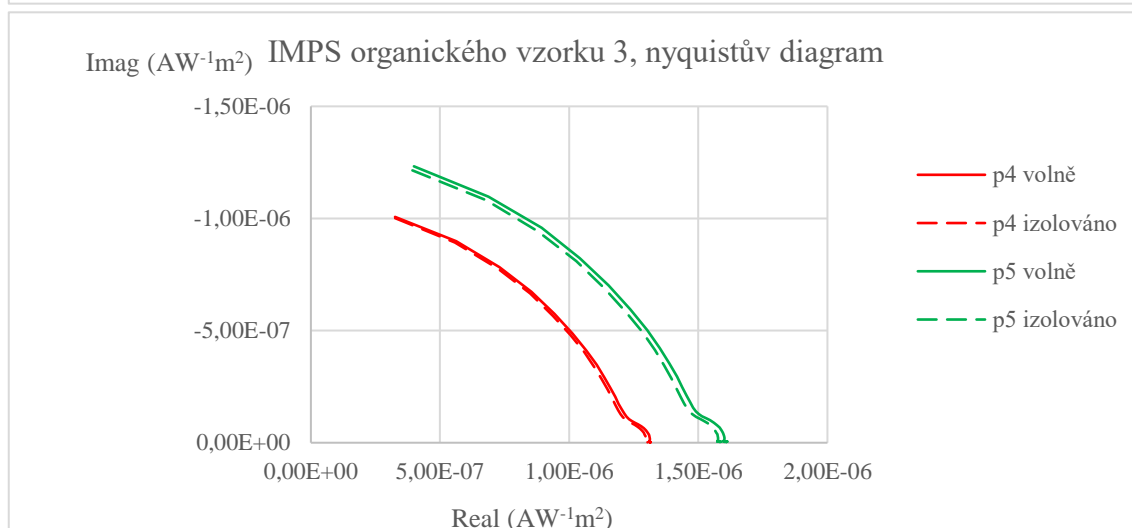
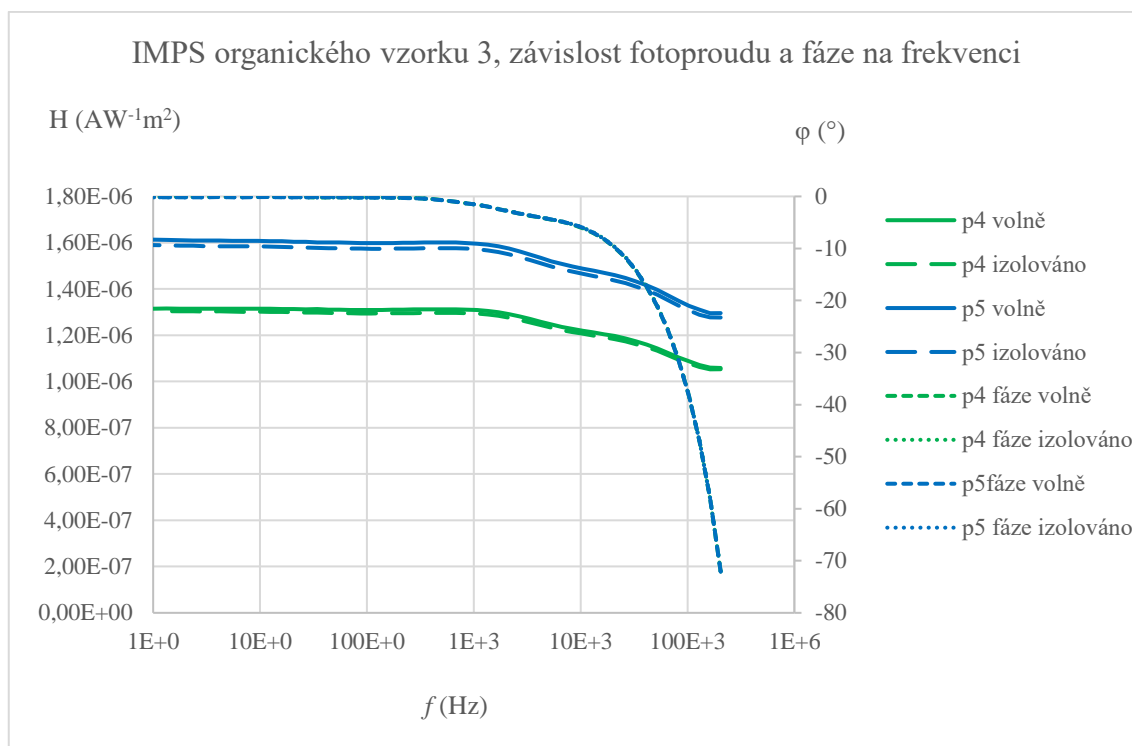


Obr. 27 IMPS organického vzorku 1

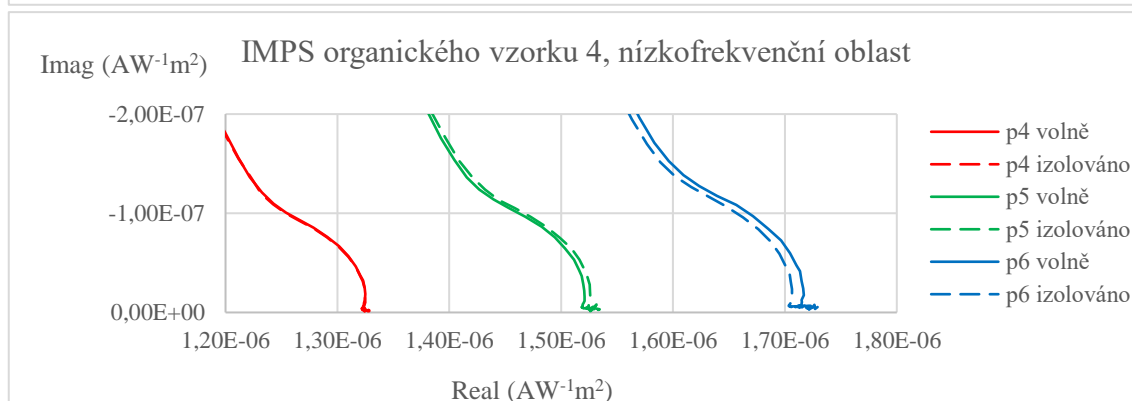
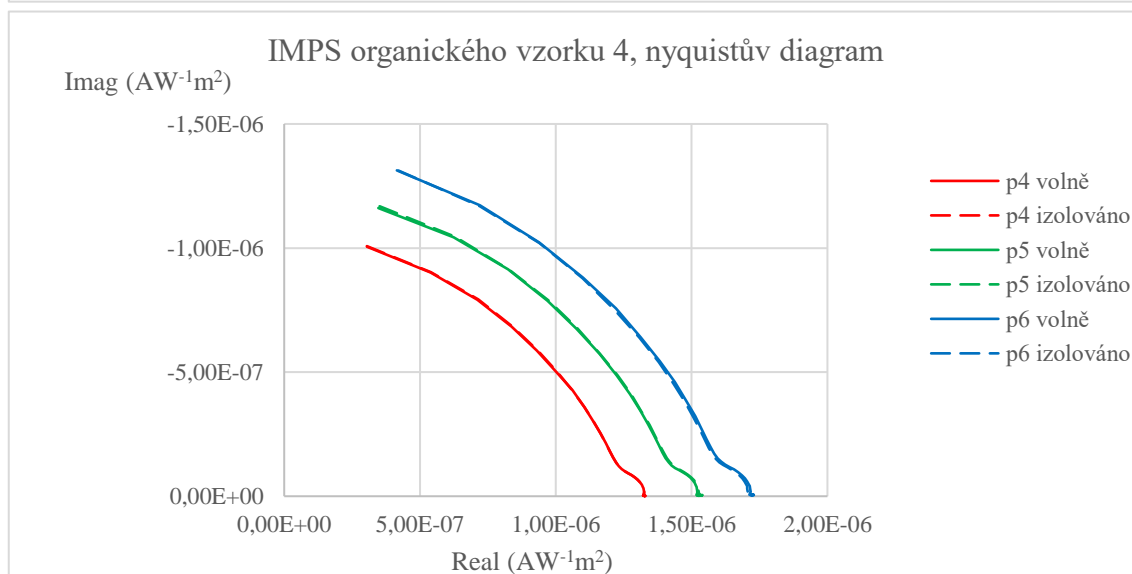
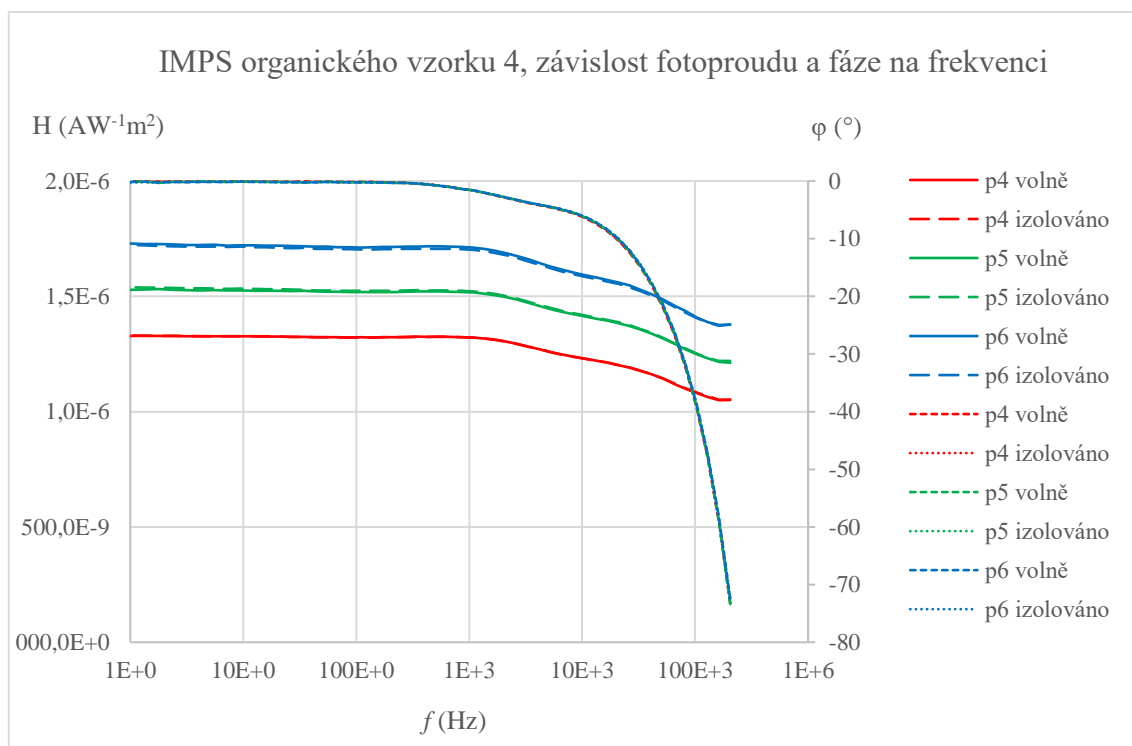
Elektrody (a hlavně elektroda p6) neočekávaně vykazují nižší úroveň odezvy při nezastíněném stavu. U elektrod p4 a p5 jsou variace velmi slabé, elektroda p6 vykazuje vyšší změnu. Tvar odezvy ovlivněn není.



Obr. 28 IMPS organického vzorku 2



Obr. 29 IMPS organického vzorku 3



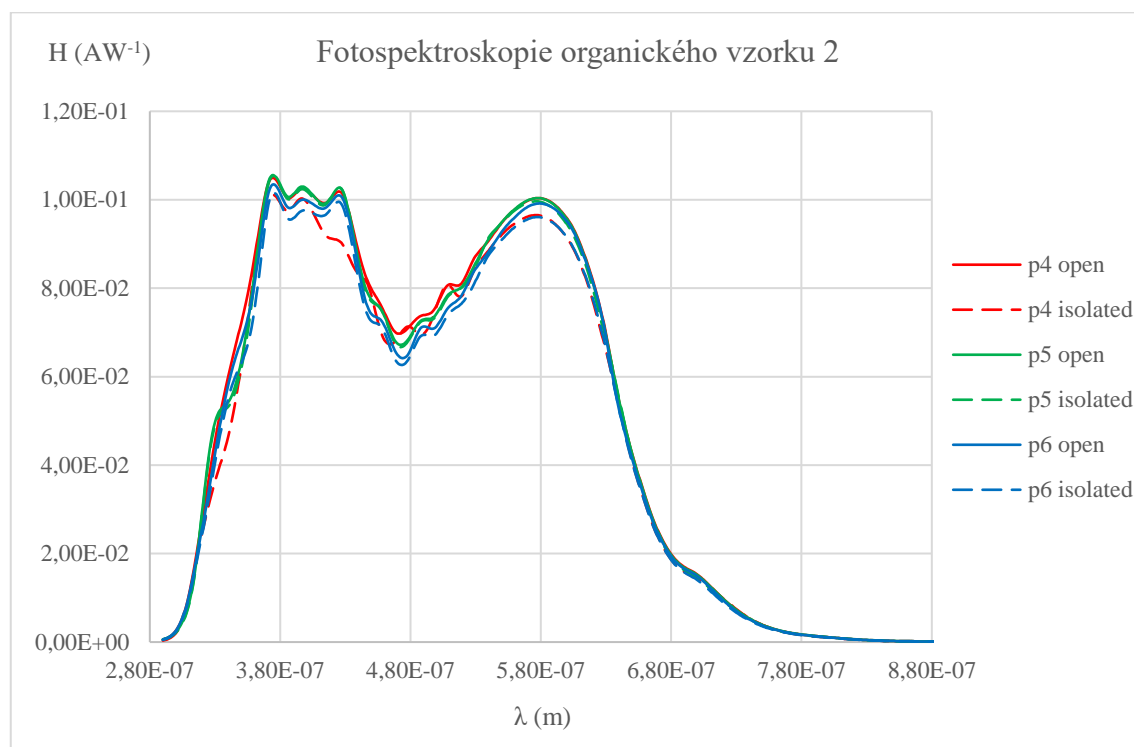
Obr. 30 IMPS organického vzorku 4

IMPS odezvy pro zastíněný a nezastíněný vzorek se (kromě elektrody p6 u vzorku 1) téměř dokonale překrývají. Malá odchýlení viditelná v přiblíženích mohou být způsobeny drobnými změnami v koncentracích nosičů náboje ve vzorku způsobené předchozím měřením nebo malým posunem pracovního bodu potenciostatu. Zastínění nemá krom těchto posuvů žádný jiný efekt na tvar výsledných charakteristik.

IMPS odezva pro elektrodu p6 u vzorku 1 jsou pravděpodobně chybná měření, není u nich zřejmá žádná korelace se zastíněním nebo poklesem napětí, která by byla pozorovatelná na ostatních člancích.

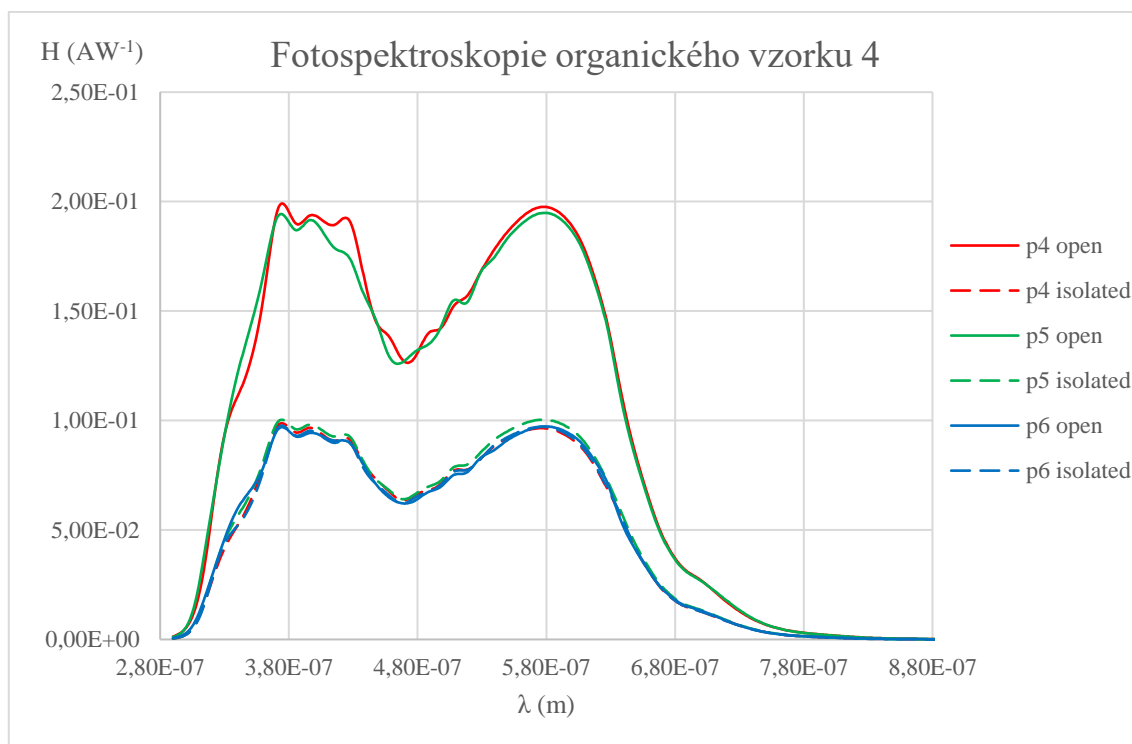
5.4.4 Fotospektroskopie

Fotospektroskopie byla měřena při osvětlení zdrojem TLS03, který používá automaticky nastavenou intenzitu dle zrovna měřené vlnové délky. Z nastavené intenzity a měřeného fotoproudu se následně vypočítává efektivita článku, která je vynášena do grafů.



Obr. 31 Fotospektroskopie organického vzorku 2

Při měření fotospektroskopie vzorku 2 se ukázal pouze minimální vliv zastínění na míru odezvy v souladu s měřením zatěžovacích charakteristik. Tvar výsledných křivek byl ovlivněn jen minimálně.



Obr. 32 Fotospektroskopie organického vzorku 4

U fotospektroskopie vzorku 4 lze opět pozorovat stejné anomálie jako při měření zatěžovacích charakteristik (jedná se o stejné elektrody). Elektrody p4 a p5 mají dvojnásobný výsledný proud oproti všem ostatním křivkám. Všechny ostatní parametry se zdají být neovlivněny.

5.4.5 Vyhodnocení vlivu zastínění

V průběhu měření bylo pozorováno několik anomálií, které však nebyly konzistentní s ostatními výsledky a nejsou tedy do finálního vyhodnocení zahrnuty. Z měření zatěžovacích charakteristik lze pozorovat pokles generovaného proudu u zastíněného článku. Společná aktivní vrstva tedy má slabší vliv na měřenou elektrodu, míra vlivu závisí hlavně na jednotlivém článku a mírně na jednotlivé elektrodě. U ostatních měření se projevil pouze minimální vliv, který nemusí nutně souviset se zastínováním.

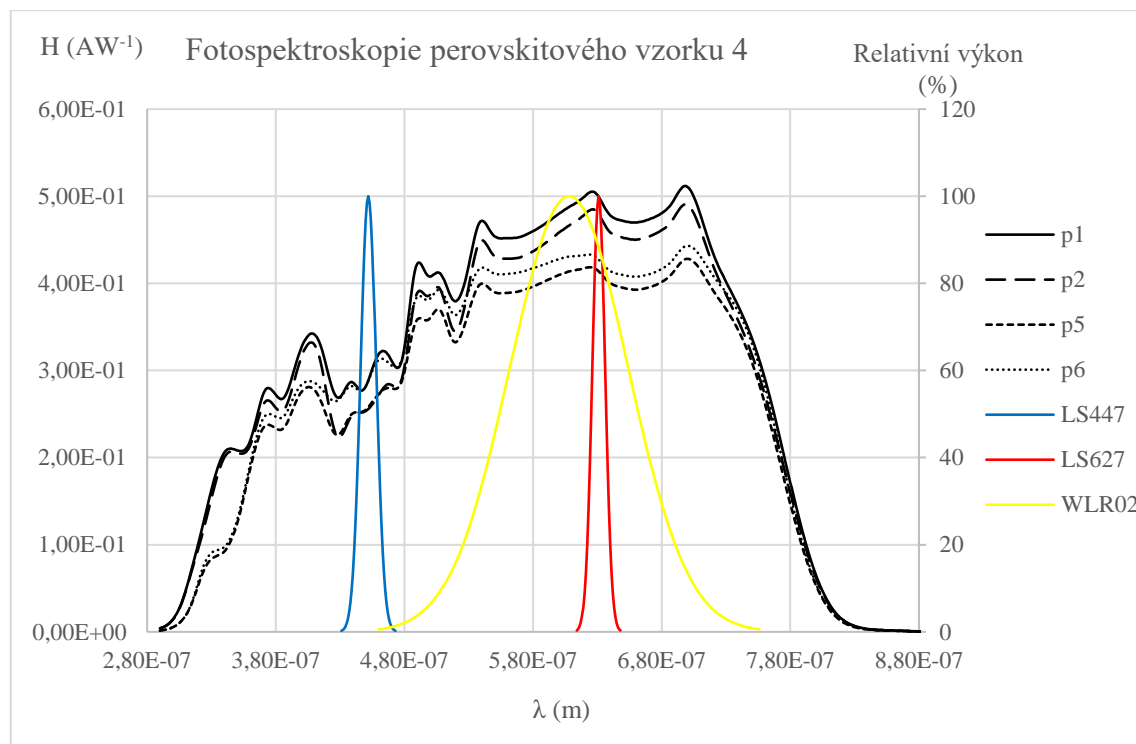
5.5 Výsledky měření perovskitových článků

Perovskitové články byly měřeny dva (označeny vzorek 4 a 5) s cílem zjistit vliv vlnové délky dopadajícího světla na vlastnosti článku. K tomuto účelu byly použity dva monochromatické zdroje LS447 a LS627 s dominantními vlnovými délkami 452 nm a 631 nm. Pro měření byl také použit širokopásmový zdroj WLR02 s dominantní vlnovou délkou 608 nm. Na článcích byly měřeny pouze elektrody p1, p2, p5 a p6, protože

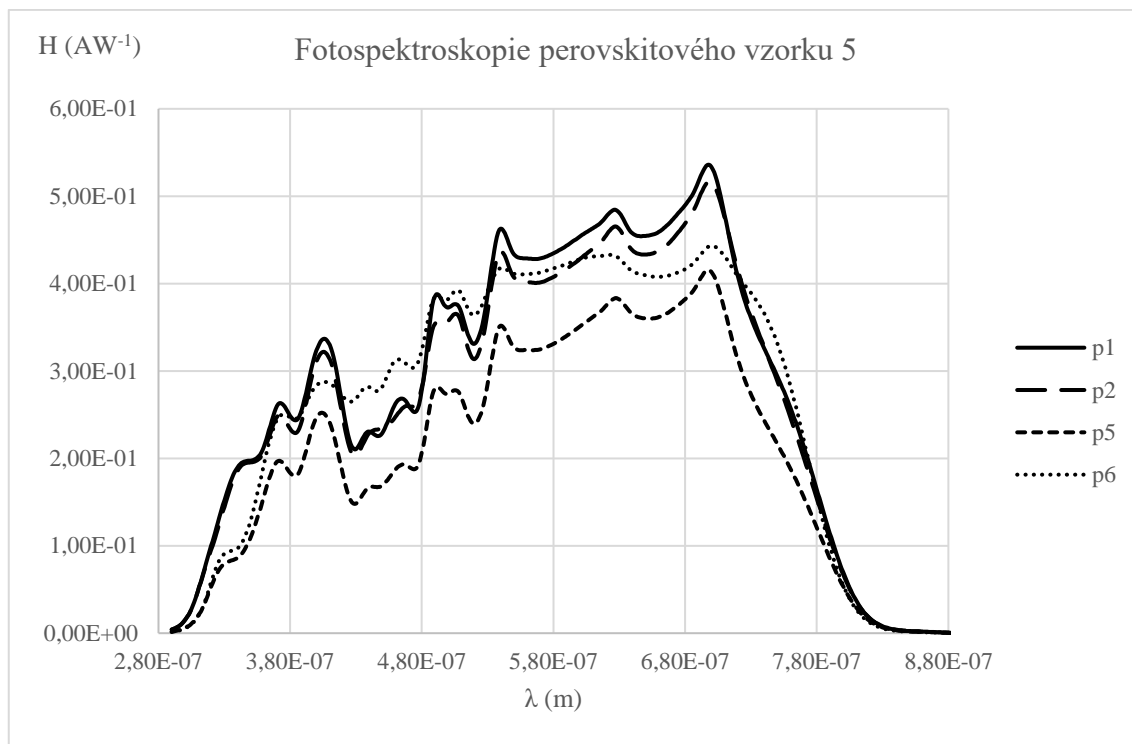
zbývající elektrody p3 a p4 obsahovali defekt, který je činil nepoužitelnými pro měření.

5.5.1 Fotospektroskopie

Fotospektroskopie byla měřena pomocí světelného zdroje TLS03 s nastavitelnou vlnovou délkou a s napětím 0 V udržovaným na měřeném článku. Na Obr. 33 jsou pro ilustraci znázorněny simulované fotospektroskopie použitých světelných zdrojů.



Obr. 33 Fotospektroskopie perovskitového vzorku 4

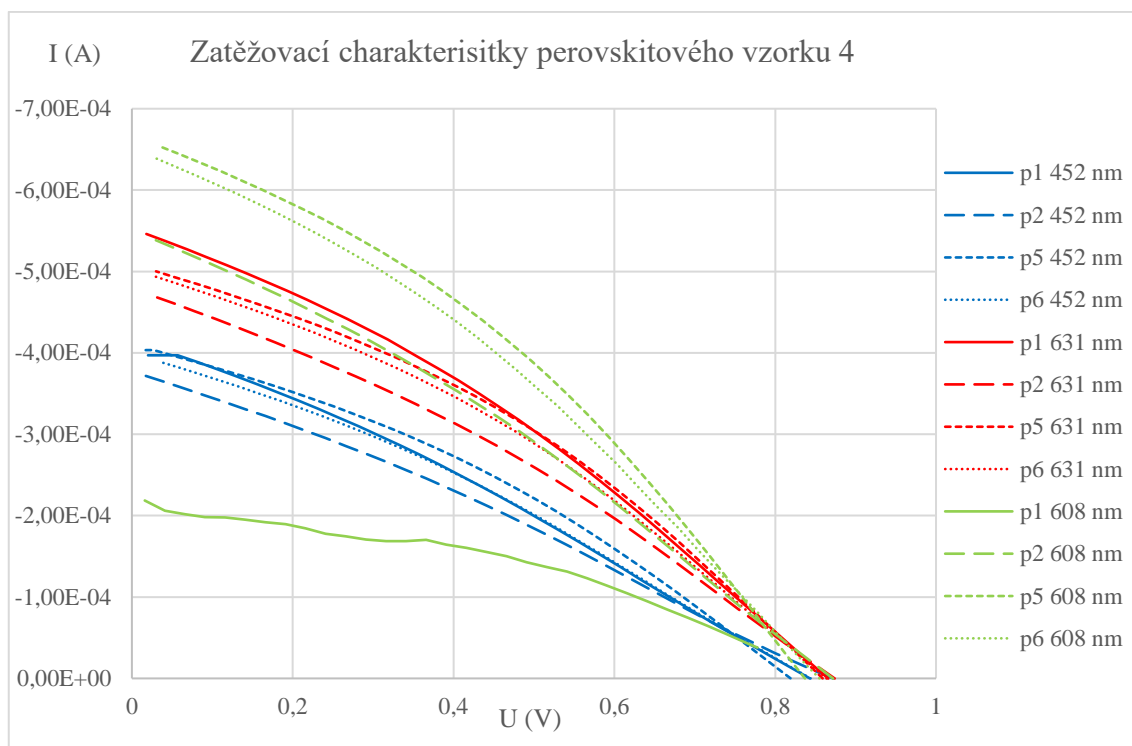


Obr. 34 Fotospektroskopie perovskitového vzorku 5

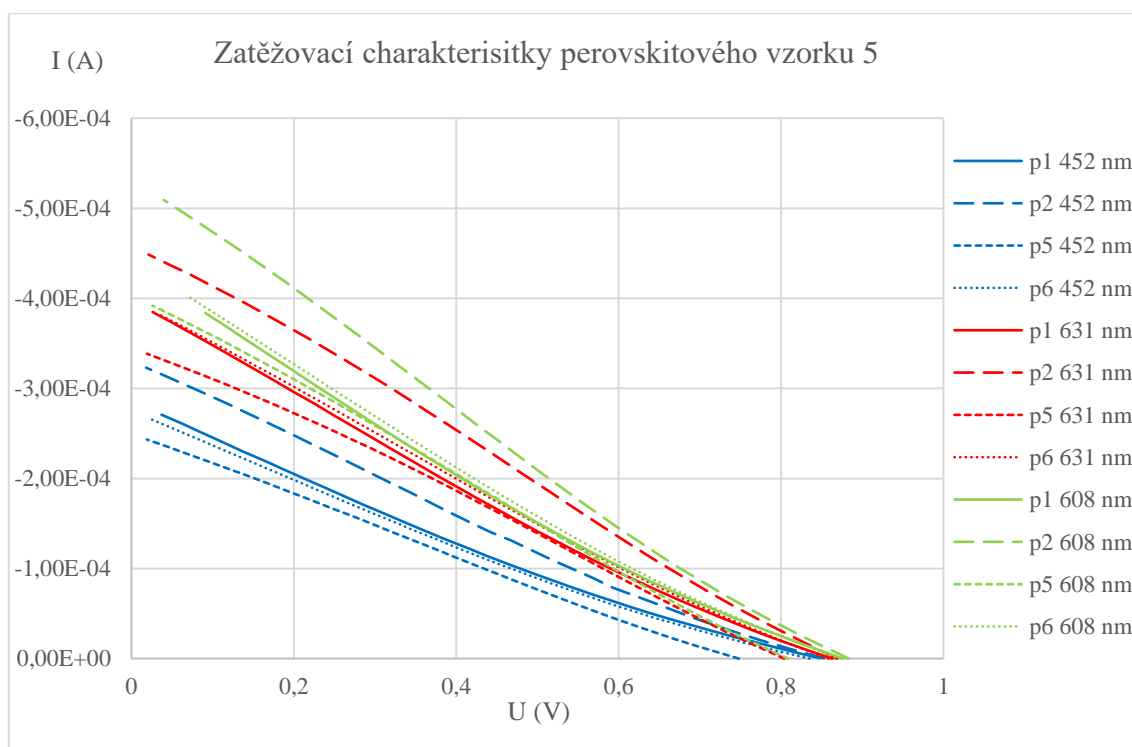
Výsledky fotospektroskopie ukazují pozorovatelný rozptyl účinností mezi elektrodami vzorků, avšak tvar křivek se zdá být souhlasný. Ze zobrazených průběhů lze očekávat, že zdroj LS447 (452 nm) bude vyvolávat nižší úroveň odezvy a ostatní dva zdroje budou vykazovat srovnatelné úrovně odezvy.

5.5.2 Zatěžovací charakteristiky

Zatěžovací charakteristiky byly měřeny při intenzitě osvětlení 300 Wm^{-2} . Jeden krok měření odpovídá poklesu napětí o 25 mV.



Obr. 35 Zatěžovací charakteristiky perovskitového vzorku 4



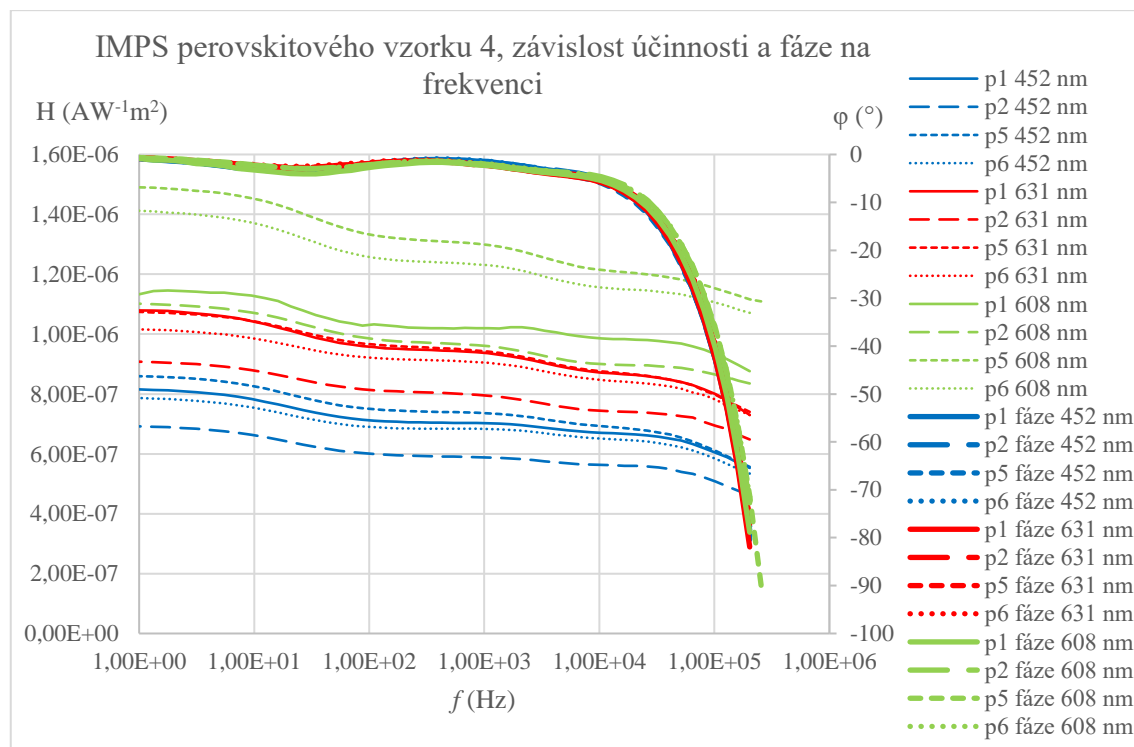
Obr. 36 Zatěžovací charakteristiky perovskitového vzorku 5

V zatěžovacích charakteristikách vykazují oba vzorky podobné chování, kdy výkon na jednotlivých elektrodách je nejvyšší při osvětlení žlutým (608 nm) světlem. Střední

výkon je pozorovaný při osvětlení červeným (631 nm) světlem a nejnižší výkon je pozorovaný při osvětlení modrým (452 nm) světlem. S výjimkou elektrody p1 vzorku 4 při osvětlení žlutým světlem, kde pravděpodobně došlo k chybnému měření.

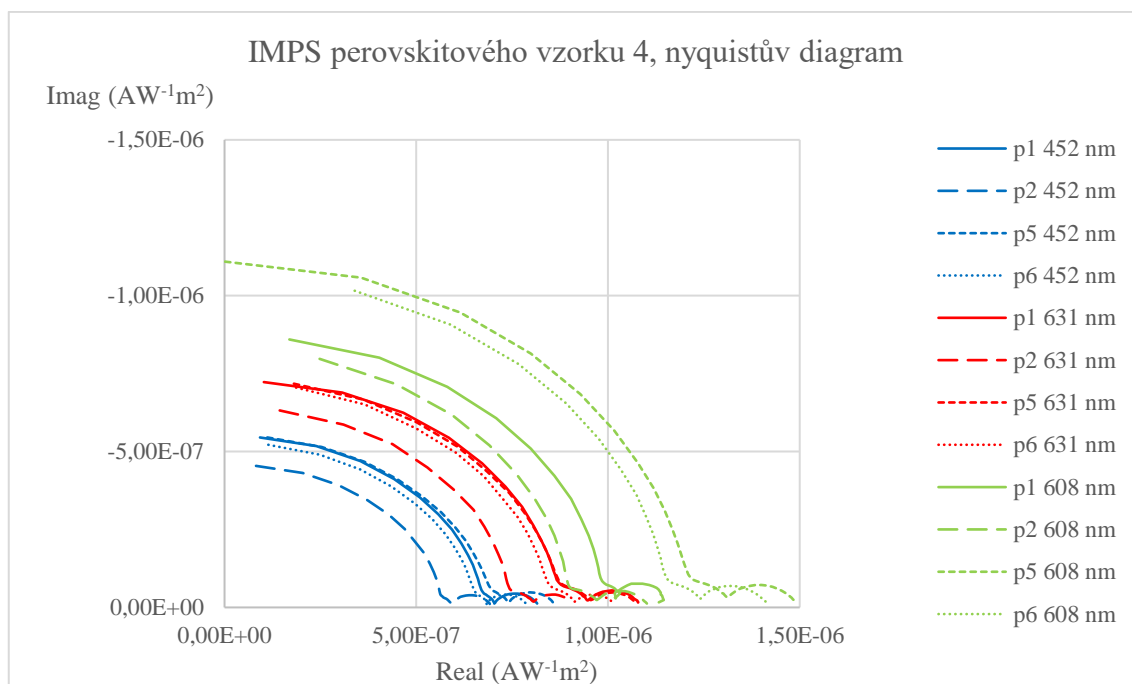
5.5.3 IMPS

IMPS byla měřena při udržovaném napětí 0 V na zkoumaném článku. Stálá intenzita osvětlení byla nastavena na 300 Wm^{-2} . Střídavá složka osvětlení byla nastavena na 100 mV pro světelný zdroj WLR02 (608 nm) a na 40 mV pro monochromatické zdroje LS447 (452 nm) a LS627 (631 nm). Tyto nastavení odpovídají rozkmitu intenzity $14,2 \text{ Wm}^{-2}$ (peak-peak) pro zdroj WLR02, $16,24 \text{ Wm}^{-2}$ pro zdroj LS447 a $11,52 \text{ Wm}^{-2}$ pro zdroj LS627. Tato nastavení se liší z důvodu omezených možností nastavování osvětlovacího systému. IMPS byla měřena ve frekvenčním rozsahu 1 Hz až 200 kHz.

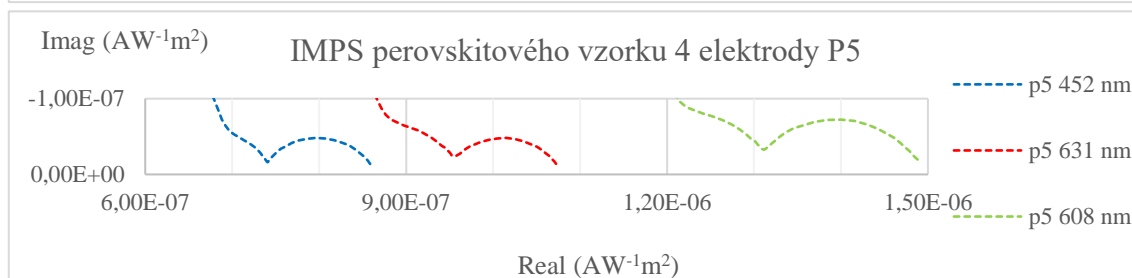
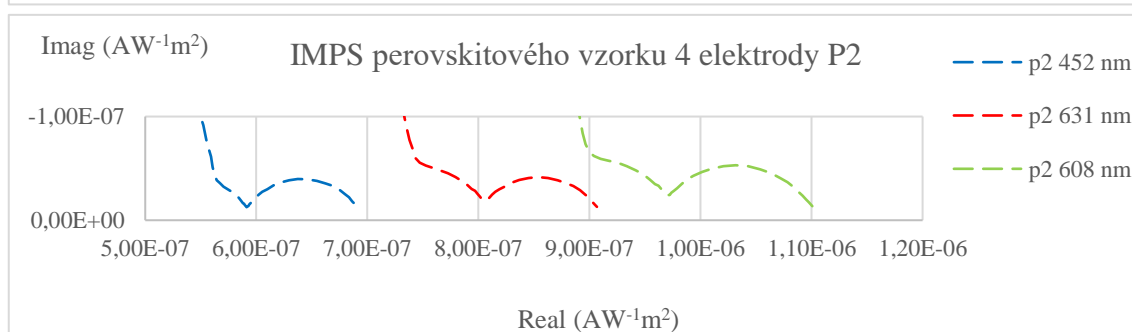
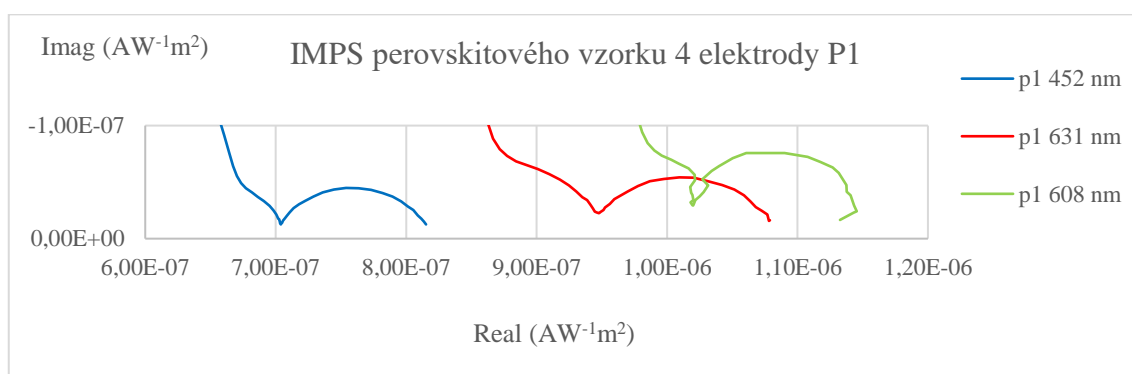


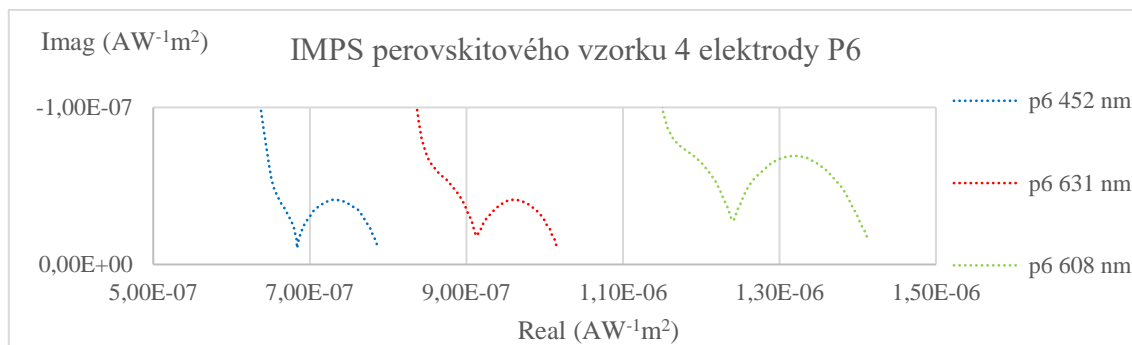
Obr. 37 IMPS perovskitového vzorku 4, bodeho diagram

Z IMPS odezvy vzorku 4 lze pozorovat stejné rozložení generovaného proudu jako u zatěžovacích charakteristik. Tvar křivek se zdá být téměř neovlivněn.



Obr. 38 IMPS perovskitového vzorku 4, nyquistův diagram





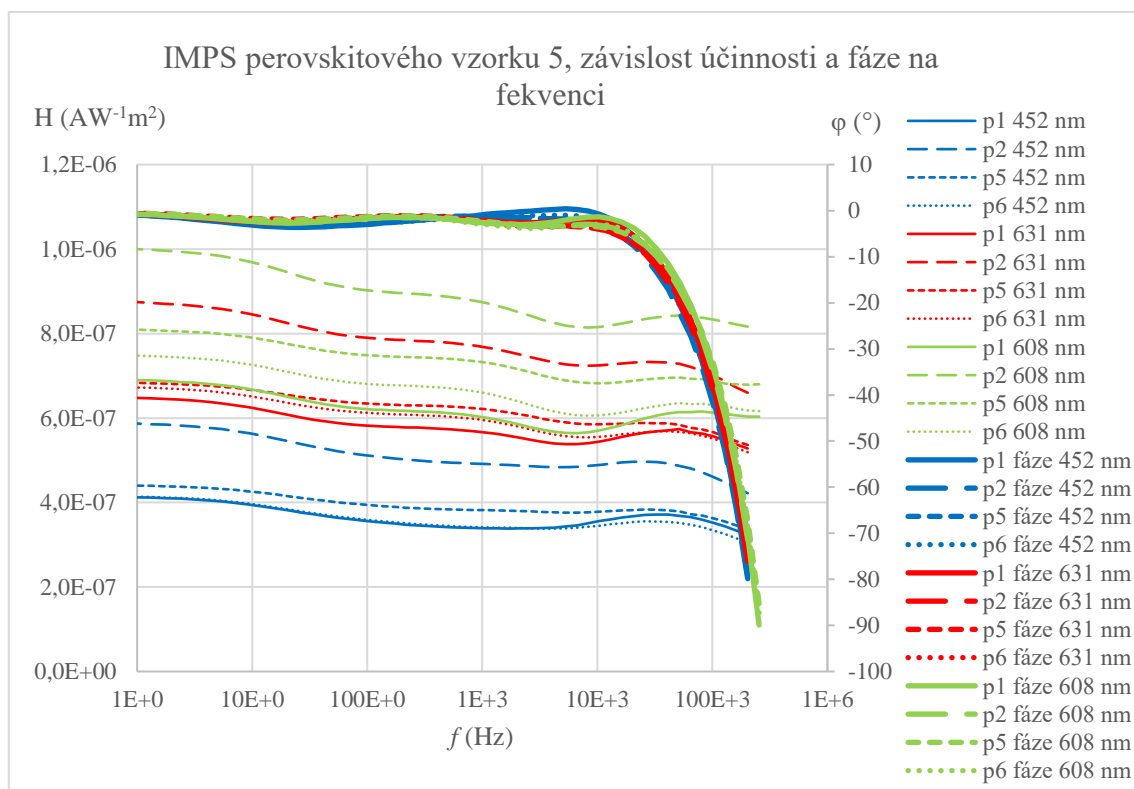
Obr. 39 IMPS perovskitového vzorku 4 s přiblížením na nízkofrekvenční oblasti jednotlivých elektrod

Nyquistovy diagramy IMPS odezvy vzorku 4 nevykazují žádné změny tvaru vzhledem k vlnové délce použitého zdroje světla. Elektroda p1 při osvětlení žlutým světlem opět vykazuje pravděpodobně chybná data. Z IMPS odezvy byla, pomocí fitování, vypočtena transportní doba pro jednotlivé elektrody a osvětlení. Zjištěná data jsou uvedena v Tab. 7.

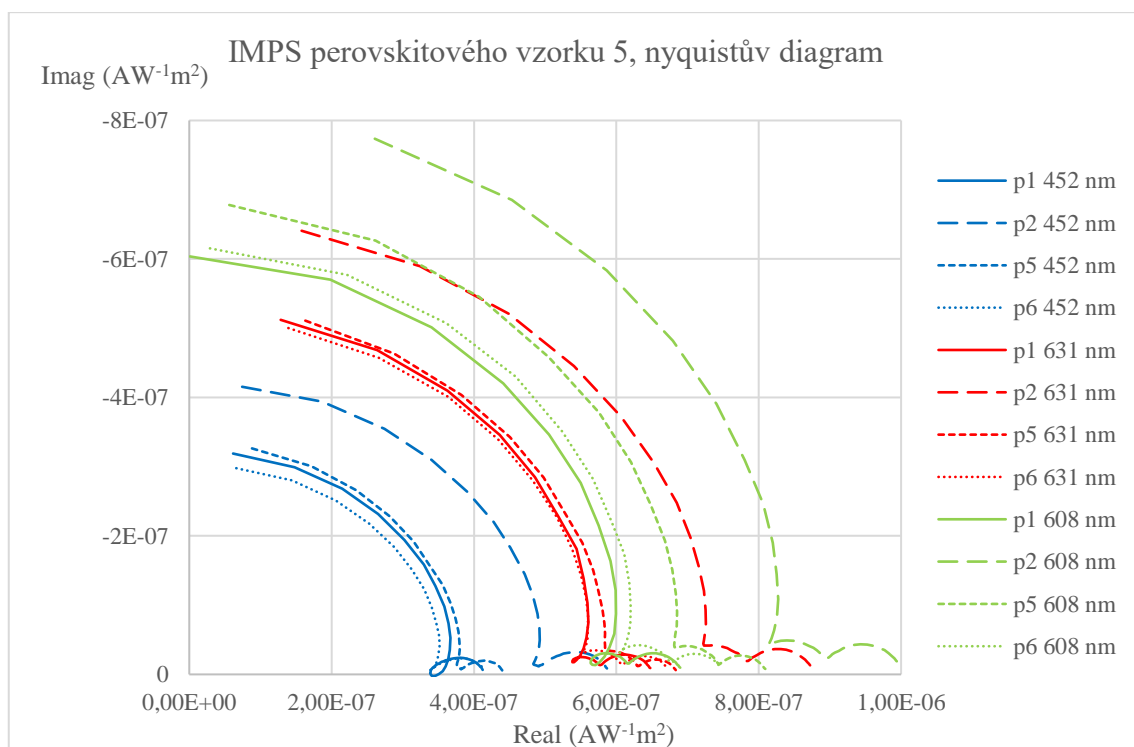
Tab. 7 Tabulka vypočtených transportních dob perovskitového vzorku 4

Vzorek 4	Použitý zdroj		
Elektroda	452 nm	631 nm	608 nm
	τ_{TR} (s)	τ_{TR} (s)	τ_{TR} (s)
p1	8,54E-03	8,03E-03	5,99E-03
p2	8,45E-03	8,64E-03	5,94E-03
p5	8,15E-03	8,15E-03	5,45E-03
p6	9,34E-03	9,34E-03	6,25E-03

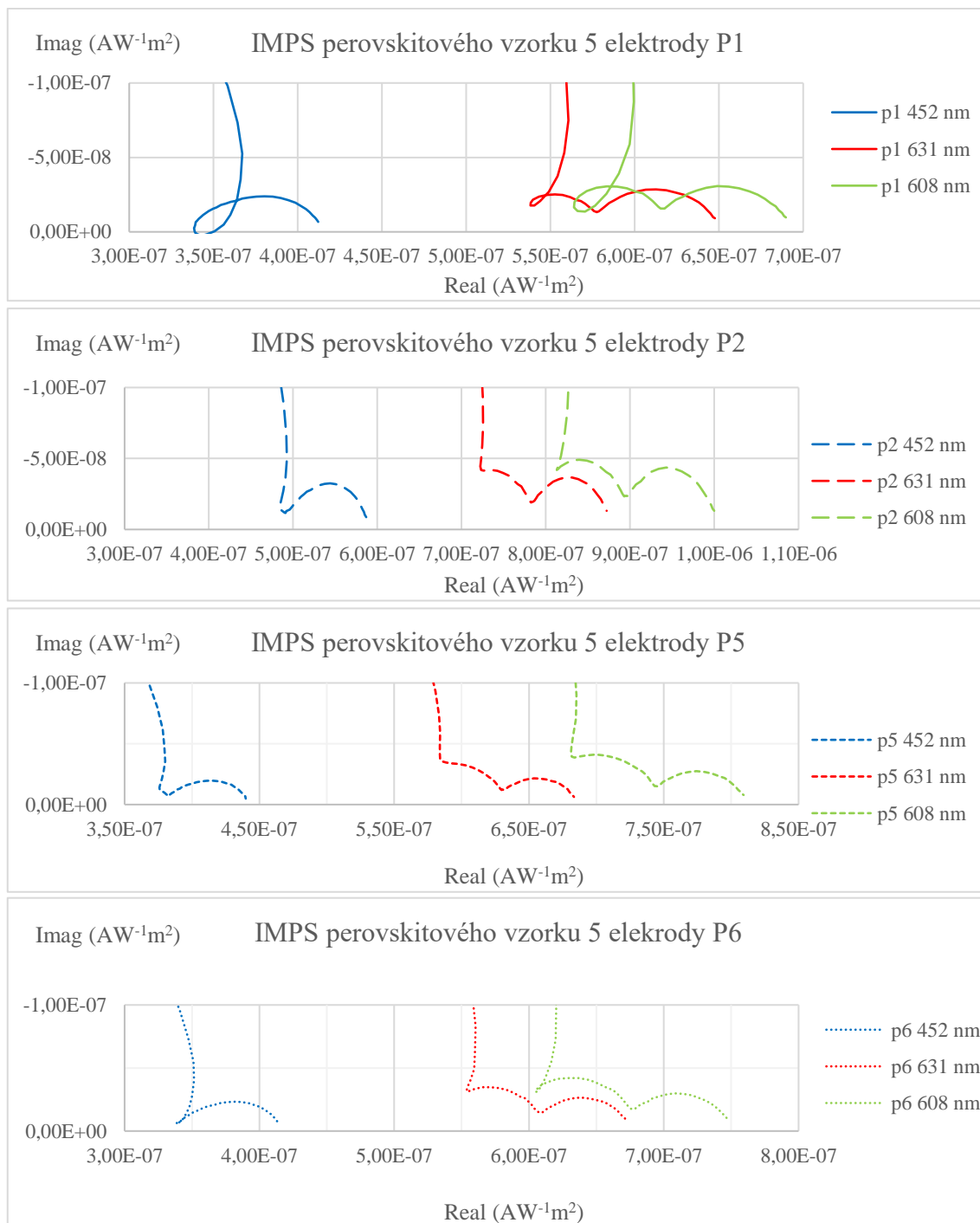
Transportní doby jsou řádově stejné pro všechny elektrody a osvětlení. Při osvětlení žlutým světlem jsou zjištěné doby poněkud kratší. Určitá závislost lze pozorovat i vzhledem k jednotlivým elektrodám.



Obr. 40 IMPS perovskitového vzorku 5, bodeho diagram



Obr. 41 IMPS perovskitového vzorku 5, nyquistův diagram



Obr. 42 IMPS perovskitového vzorku 5 s přiblížením na nízkofrekvenční oblasti jednotlivých vzorků

Rozložení absolutní velikosti odezvy v bodeho diagramu IMPS vzorku 5 odpovídá rozložení v zátěžových charakteristikách, dále lze pozorovat slabé variace ve fázi. V nyquistově diagramech lze pozorovat druhý menší nízkofrekvenční oblouk, který je mnohem výraznější než u vzorku 4. Pozoruhodně je tento oblouk výrazný pouze při osvětlení žlutým a červeným světlem. Posledním výrazným jevem je smyčka při přechodu na vysokofrekvenční oblouk viditelná pouze u elektrody p1.

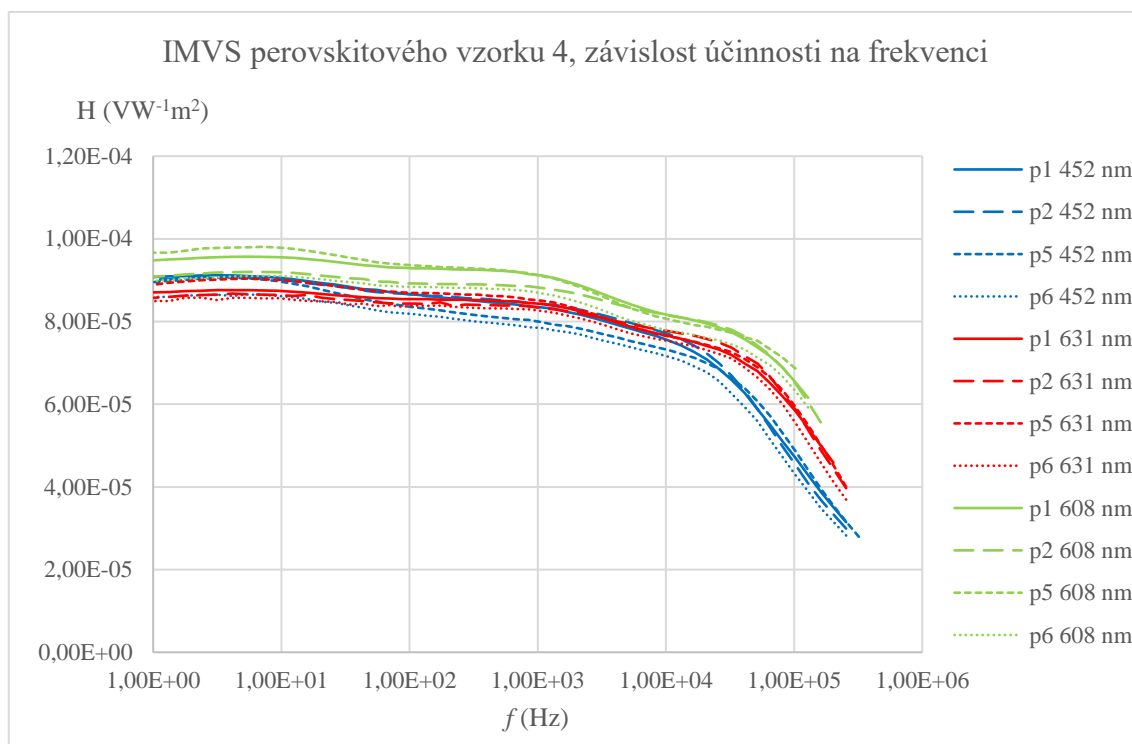
Tab. 8 Tabulka vypočtených transportních dob perovskitového vzorku 5

Vzorek 5	Použitý zdroj		
	452 nm	631 nm	608 nm
Elektroda	τ_{TR} (s)	τ_{TR} (s)	τ_{TR} (s)
p1	6,22E-03	9,33E-03	8,21E-03
p2	6,57E-03	8,35E-03	7,60E-03
p5	6,23E-03	7,95E-03	7,30E-03
p6	5,92E-03	8,65E-03	7,95E-03

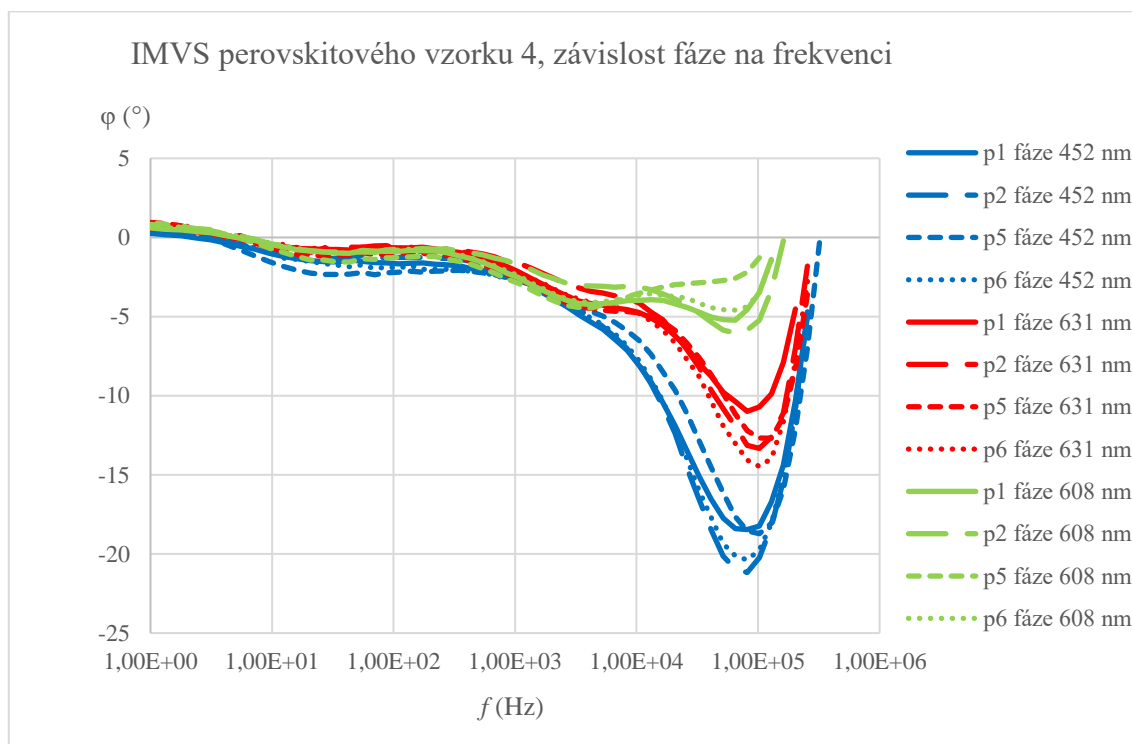
Transportní doby u vzorku 5 jsou nejmenší při osvětlení modrým světlem, což odporuje měření vzorku 4, kdy nejnižší doby byly pozorovány u osvětlení žlutým světlem. Oproti vzorku 4 nebyly u vzorku 5 pozorovány žádné korelace mezi transportní dobou a individuální elektrodou.

5.5.4 IMVS

IMVS byla měřena při udržování proudu generovaného článkem pod $1 \mu\text{A}$. Stálá intenzita osvětlení byla nastavena na 300 Wm^{-2} . Střídavá složka osvětlení byla nastavena na 200 mV pro světelný zdroj WLR02 (608 nm) a na 100 mV pro monochromatické zdroje LS447 (452 nm) a LS627 (631 nm). Tyto nastavení odpovídají rozkmitu intenzity $28,4 \text{ Wm}^{-2}$ (peak-peak) pro zdroj WLR02, $28,8 \text{ Wm}^{-2}$ pro zdroj LS447 a $40,6 \text{ Wm}^{-2}$ pro zdroj LS627. Tato nastavení se liší z důvodu omezených možností nastavování osvětlovacího systému. IMVS byla měřena ve frekvenčním rozsahu 1 Hz až 300 kHz.

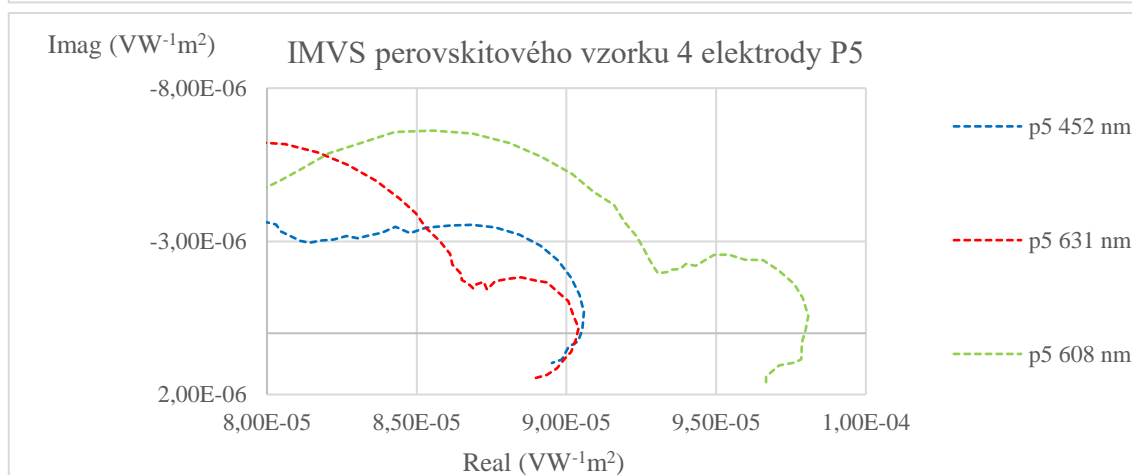
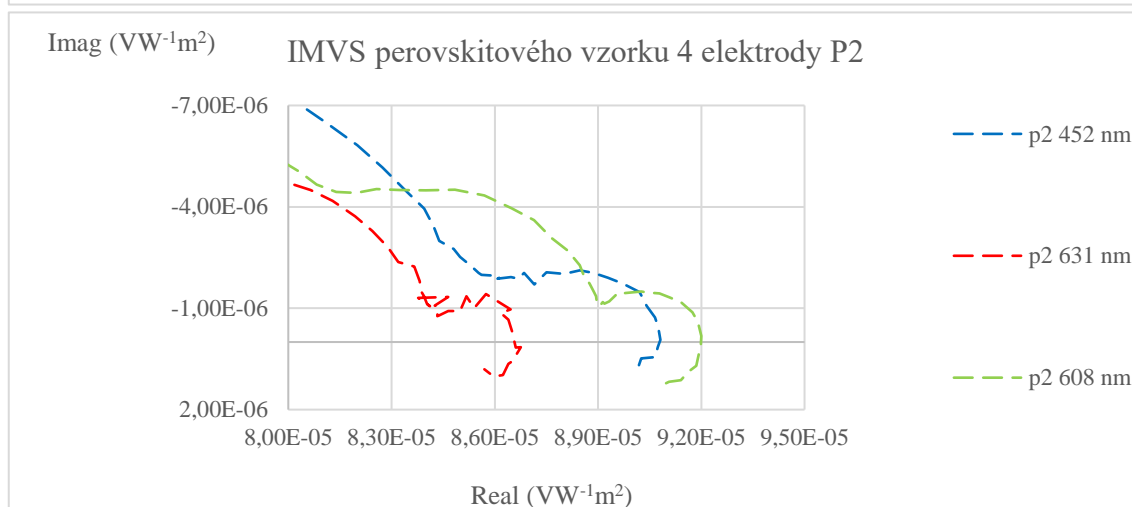
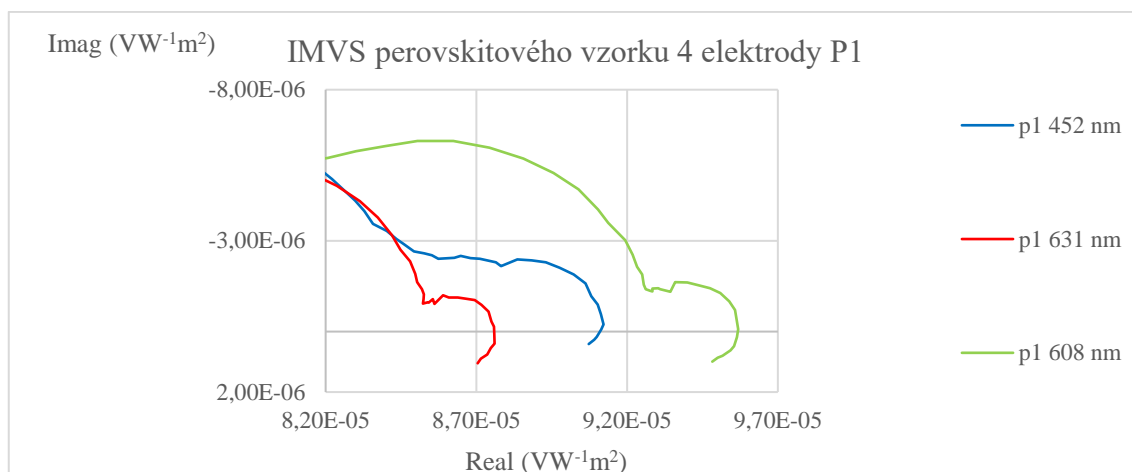


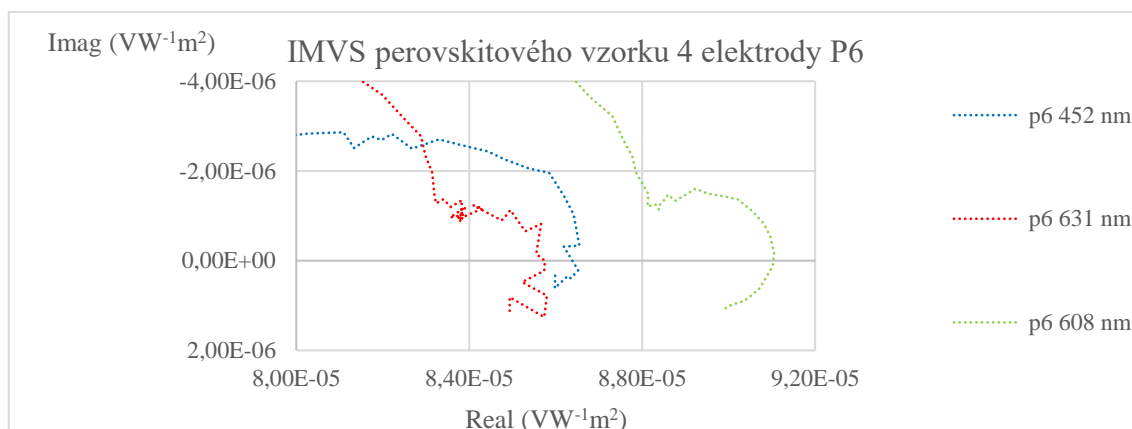
Obr. 43 IMVS perovskitového vzorku 4, bodeho diagram, závislost účinnosti na frekvenci



Obr. 44 IMVS perovskitového vzorku 4, bodeho diagram, závislost fáze na frekvenci

Rozložení absolutní IMVS odezvy vzorku 4 je mnohem užší než u měření fotoproudů. Také zde nedochází k tak výrazné změně fáze v nejvyšších frekvencích jako u měření IMPS.





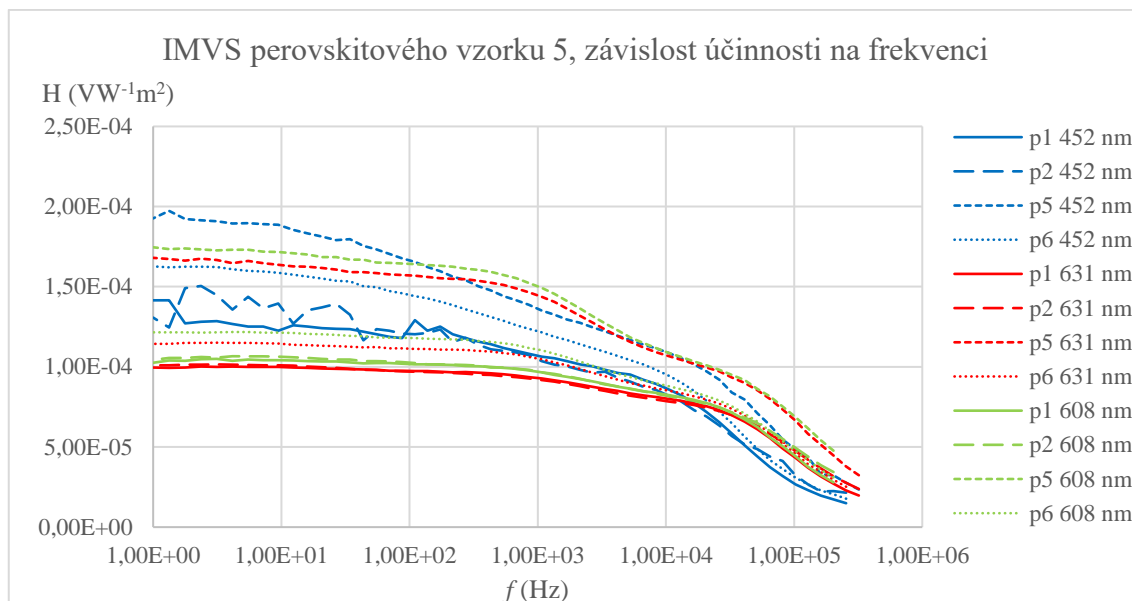
Obr. 45 IMVS perovskitového vzorku 4 s přiblížením nízkofrekvenčních oblastí jednotlivých elektrod

V nízkých frekvencích odezvy IMVS vzorku 4 lze pozorovat chaotické změny fotonapětí, pravděpodobně způsobené nežádoucími vnějšími vlivy. Dále lze pozorovat, že odezva při osvětlení modrým světlem je vyšší než při osvětlení červeným světlem, přestože u IMPS tomu bylo naopak. Tvarově jsou křivky při osvětlení červeným a žlutým světlem velmi podobné. Při osvětlení modrým světlem lze pozorovat větší poloměr nízkofrekvenčního oblouku a mnohem méně výrazný přechod do dalšího oblouku.

Tab. 9 Tabulka vypočtených rekombinačních dob perovskitového vzorku 4

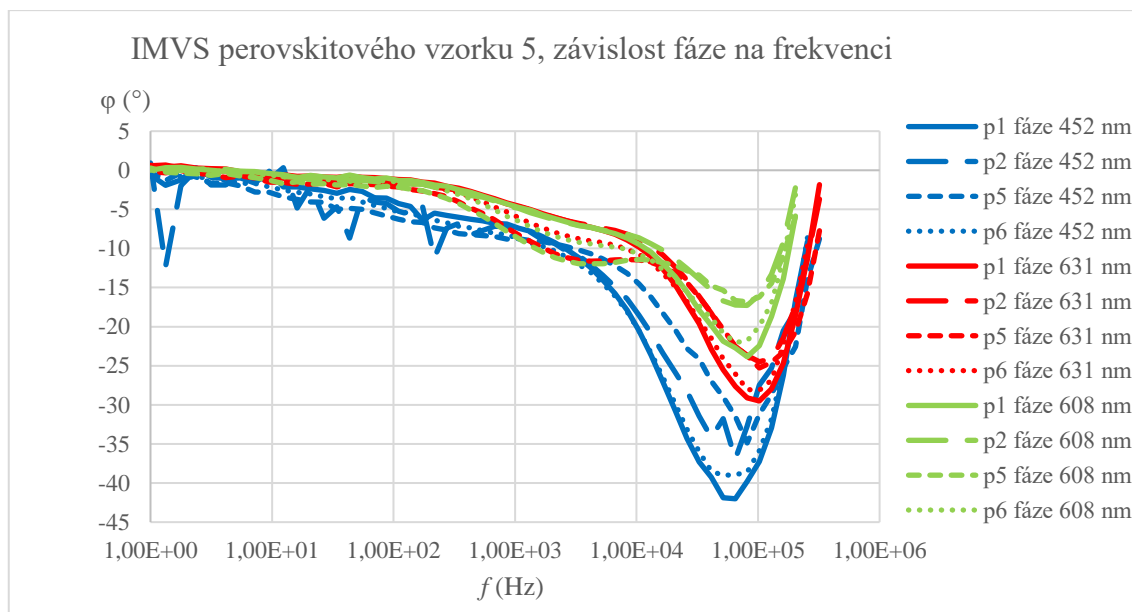
Vzorek 4	Použitý zdroj		
	452 nm	631 nm	608 nm
Elektroda	τ_{TR} (s)	τ_{TR} (s)	τ_{TR} (s)
p1	5,73E-03	4,61E-03	2,55E-03
p2	5,31E-03	-	3,85E-03
p5	5,69E-03	4,42E-03	3,45E-03
p6	3,55E-03	-	3,44E-03

Rekombinační doby pro vzorek 4 jsou nejmenší při osvětlení žlutým světlem, největší při osvětlení modrým světlem a mezi nimi leží výsledky při osvětlení červeným světlem. Získané doby jsou však velmi nepřesné z důvodu značného zkreslení změřených křivek.

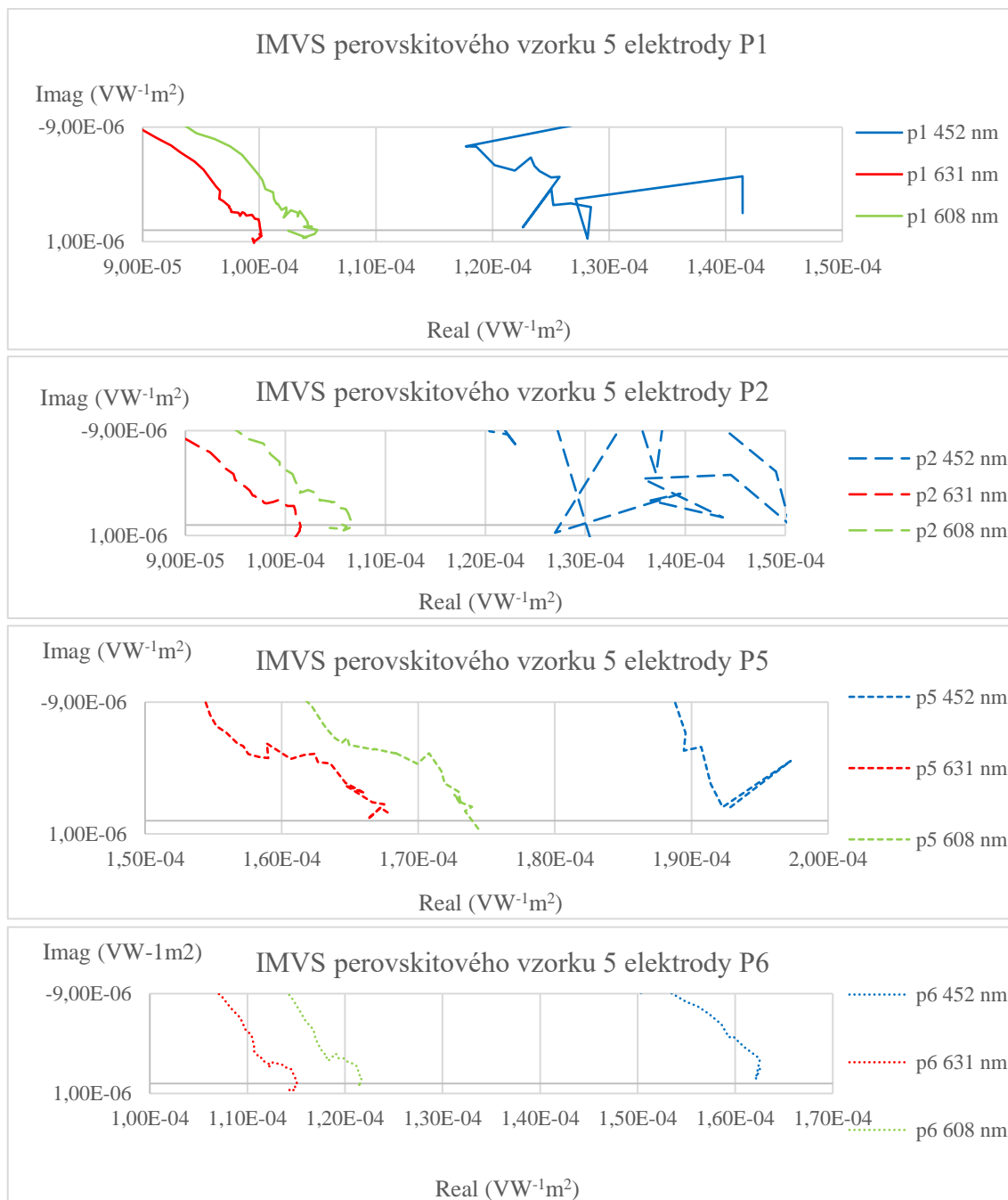


Obr. 46 IMVS perovskitového vzorku 5, bodeho diagram, závislost účinnosti na frekvenci

Velikost odezvy IMVS pro vzorek 5 vykazuje velmi výrazný rozptyl jednotlivých křivek. Elektrody p1, p2 a p6 při osvětlení žlutým a červeným světlem se seskupují na stejné úrovni jako křivky u IMVS odezvy vzorku 4. Chaotické změny odezvy u elektrod p1 a p2 při osvětlení modrým světlem poukazují na nežádoucí vlivy při měření. Všechna osvětlení elektrody p5 a elektroda p6 při osvětlení modrým světlem se seskupují na úrovni přibližně dvojnásobné oproti dříve pozorovaným seskupením.



Obr. 47 IMVS perovskitového vzorku 5, bodeho diagram, závislost fáze na frekvenci



Obr. 48 IMVS perovskitového vzorku 5, nyquistův diagram, nízkofrekvenční oblast

V nízkofrekvenční oblasti IMVS odezvy je očekávaný oblouk při osvětlení modrým světlem téměř nerozeznatelný. U elektrody p5 je zakreslení výrazné pro všechny použité zdroje světla. Ostatní křivky elektrod p1, p2 a p6 pro osvětlení červeným a žlutým světlem vykazují očekávaný tvar. Je nutno poznamenat, že tyto křivky patří do skupiny, jejichž velikost odezvy v bodeho diagramu odpovídá výsledkům IMVS vzorku 4.

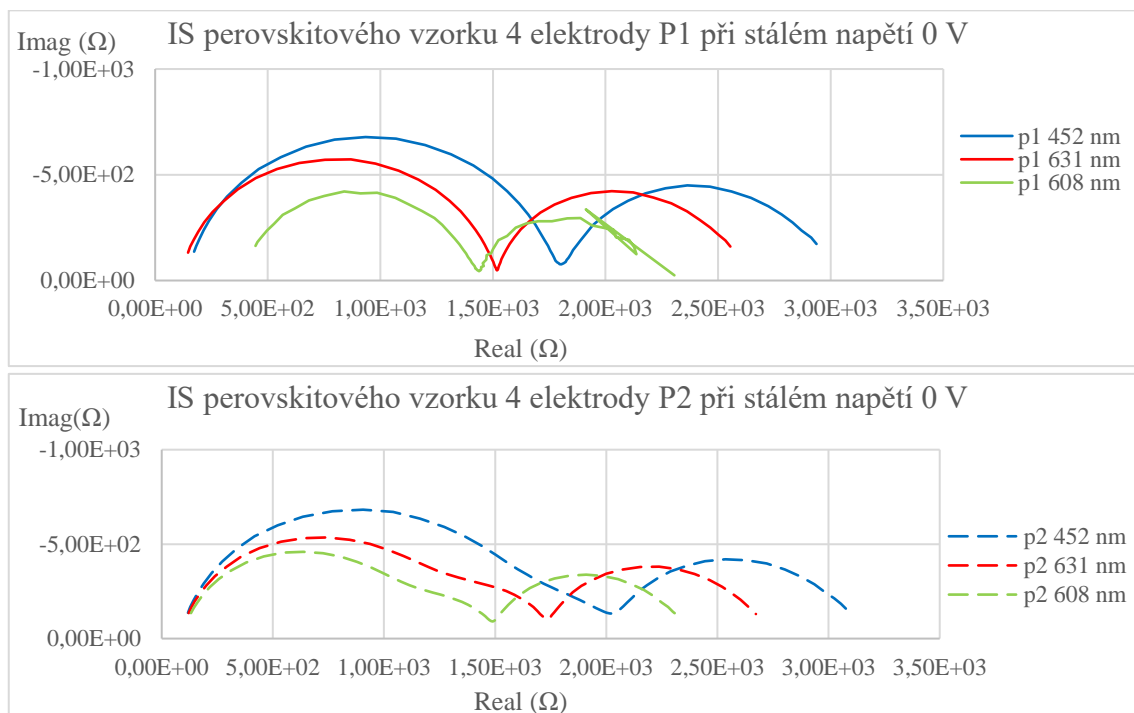
Tab. 10 Tabulka vypočtených rekombinačních dob perovskitového vzorku 5

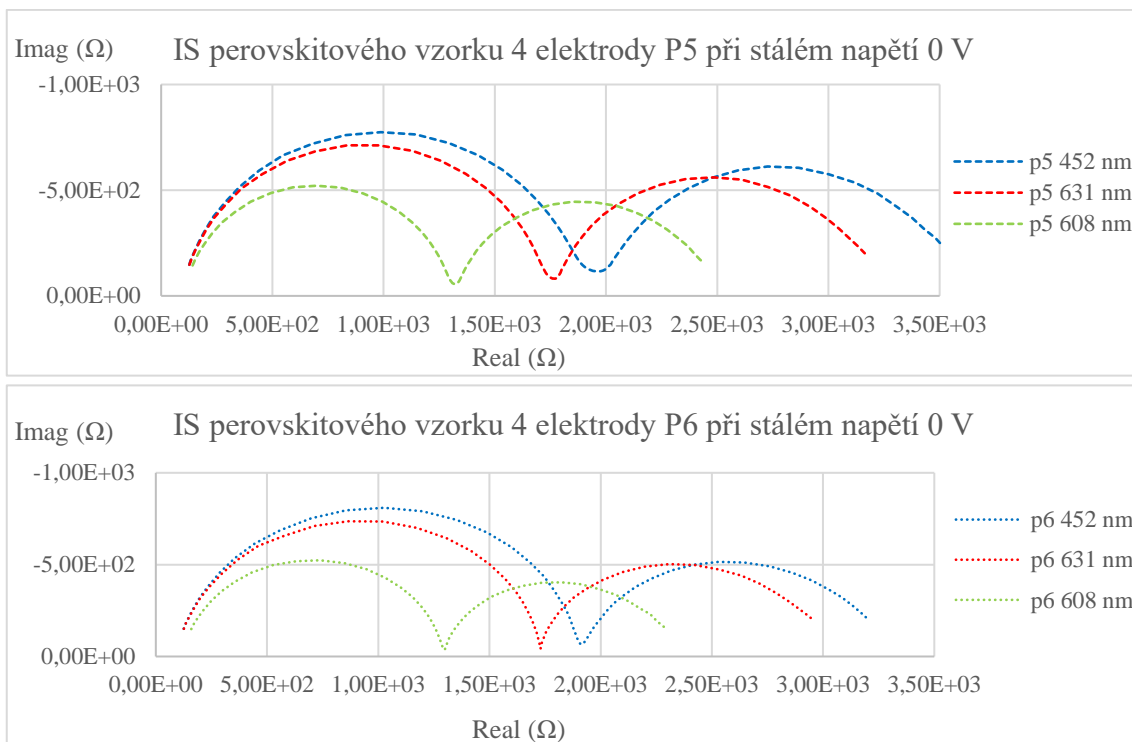
Vzorek 5	Použitý zdroj		
	452 nm	631 nm	608 nm
Elektroda	τ_{TR} (s)	τ_{TR} (s)	τ_{TR} (s)
p1	-	3,59E-03	2,27E-03
p2	-	4,43E-03	2,03E-03
p5	-	-	-
p6	-	6,35E-03	2,53E-03

Vypočtené rekombinační doby zhruba odpovídají velikostí a rozložením dobám vypočteným pro vzorek 4. U vzorku 5 byla polovina zjištěných průběhů nepoužitelná pro fitování.

5.5.5 Impedanční spektroskopie

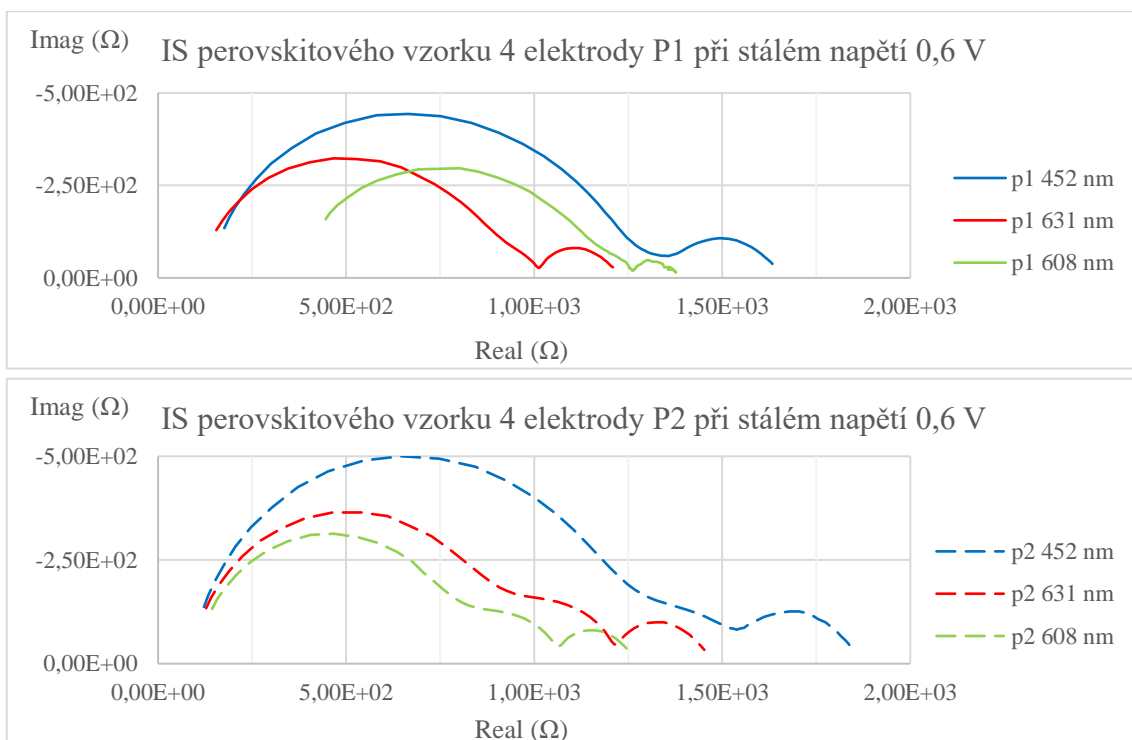
Impedanční spektroskopie byla měřena při iluminaci 300 Wm^{-2} . Na článku byly při měření udržovány dané úrovně napětí se superponovanou harmonickou složkou 10 mV.

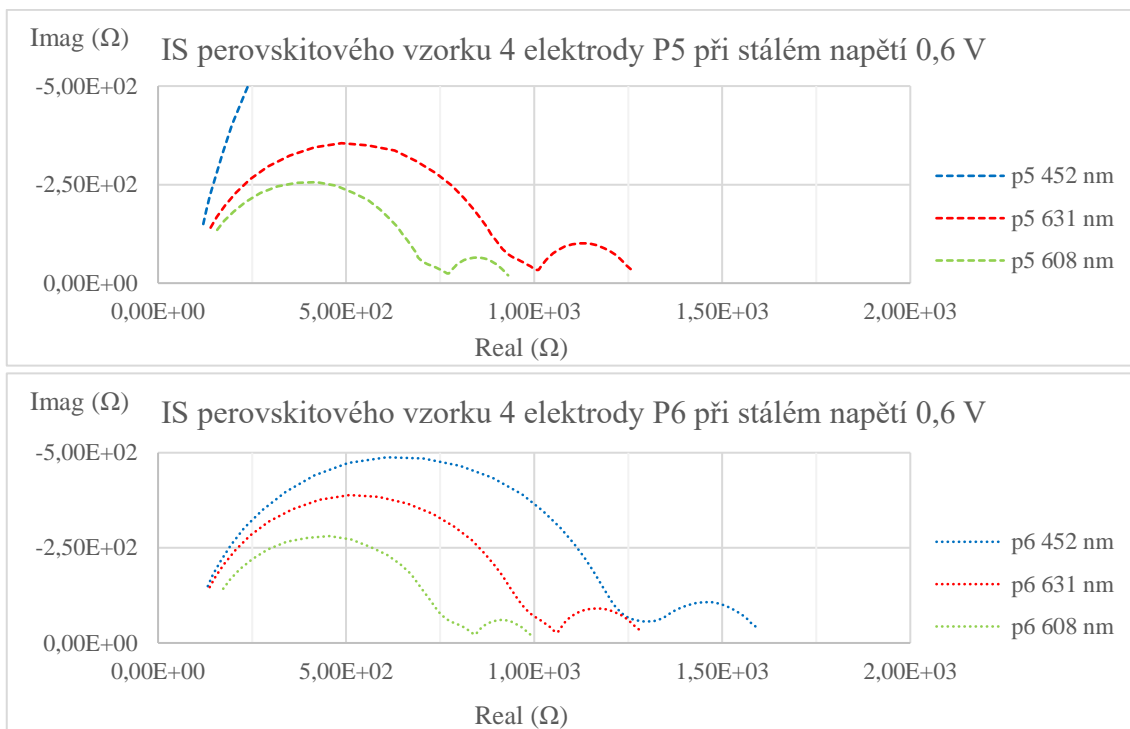




Obr. 49 IS perovskitového vzorku 4 při stálém napětí 0 V

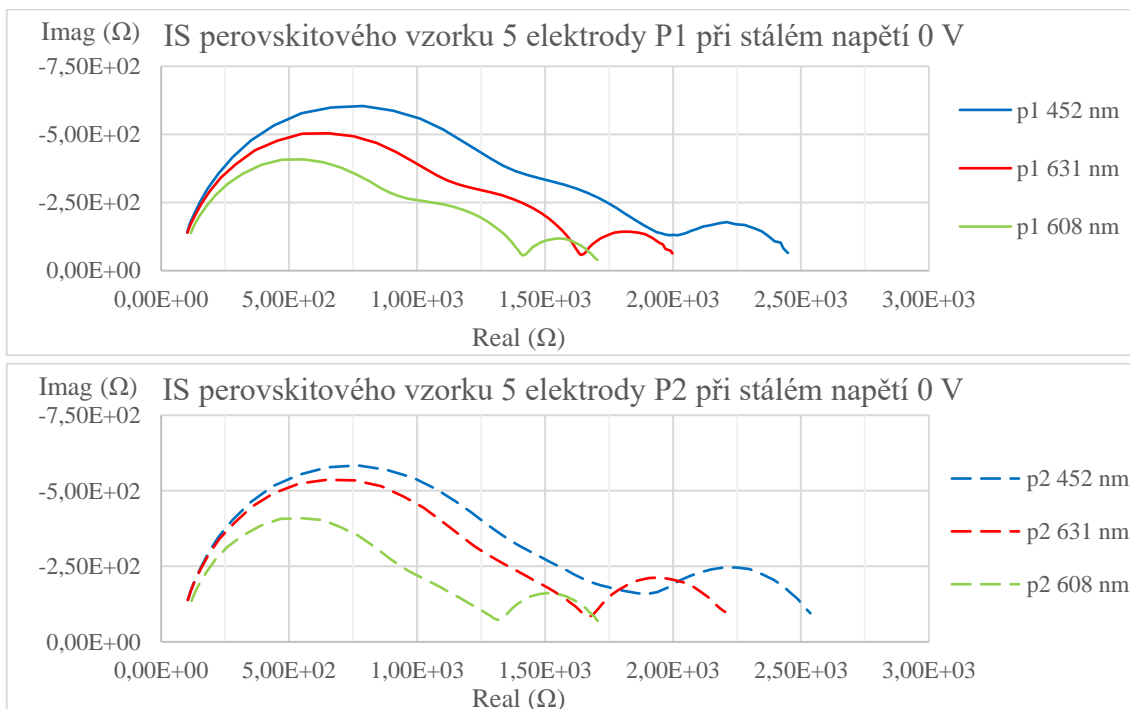
Ve všech odezvách lze pozorovat nejnižší hodnoty impedance pro osvětlení žlutým světlem. Nejvyšší impedance je zjištěna při osvětlení modrým světlem a střední hodnoty jsou zjištěny při osvětlení červeným světlem.

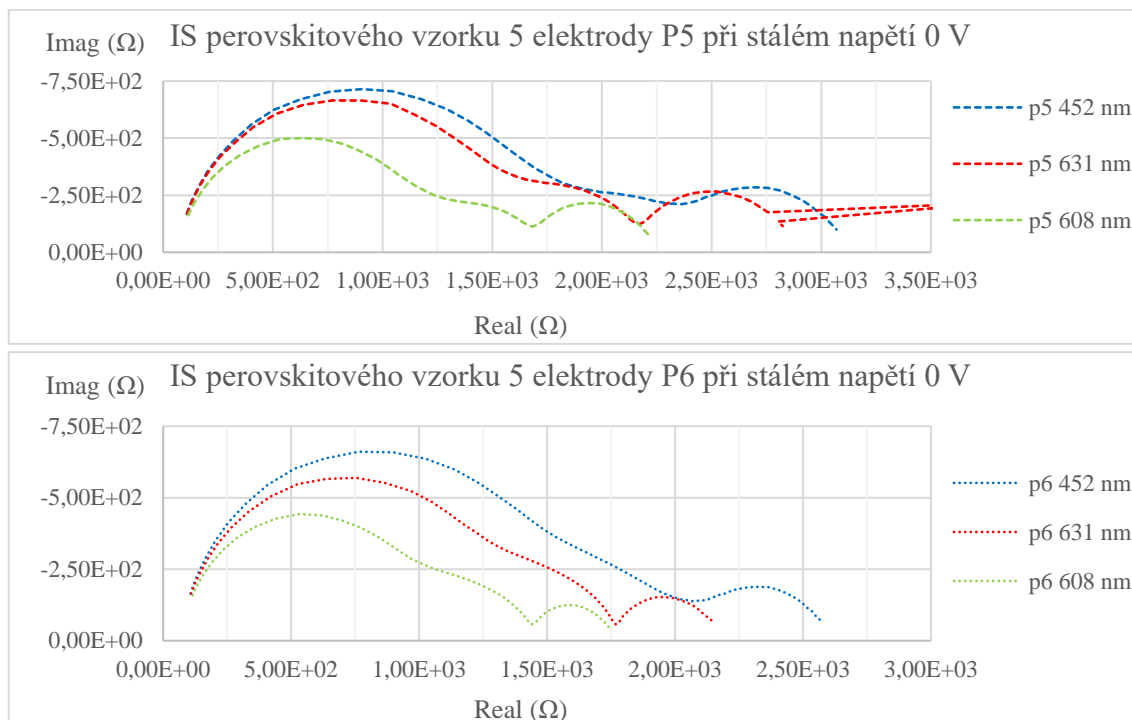




Obr. 50 IS perovskitového vzorku 4 při stálém napětí 0,6 V

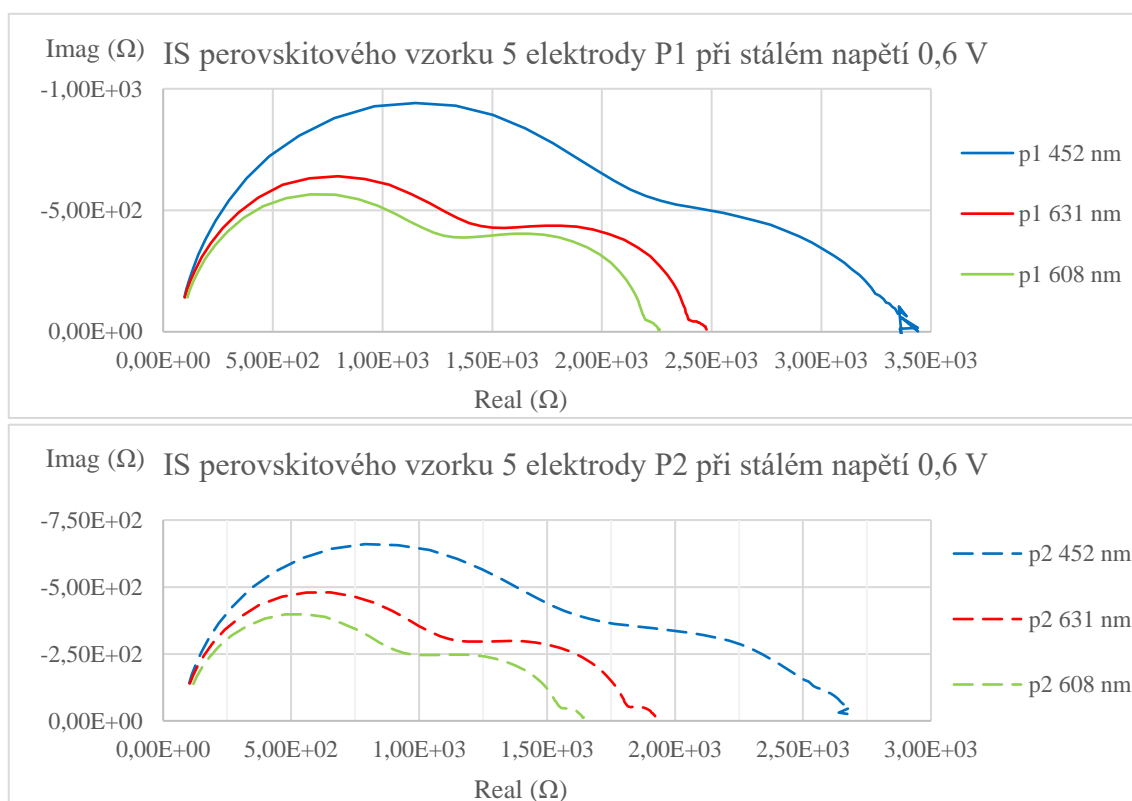
Při udržování stálé úrovně 0,6 V lze pozorovat stejné rozložení křivek jako při úrovni 0 V, s výjimkou elektrody p1 při osvětlení žlutým světlem, která je při obou úrovních posunuta do vyšších reálných hodnot impedance. Tento posun lze v mnohem menší míře pozorovat i u ostatních článků při úrovni 0,6 V.

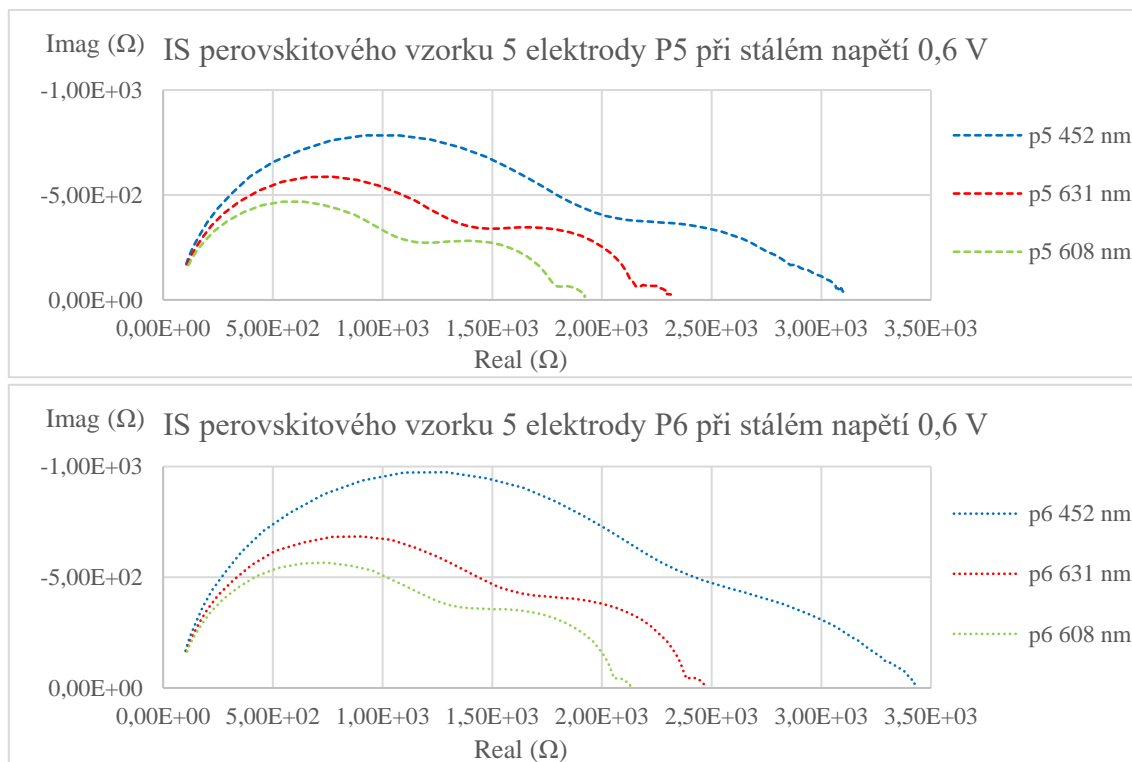




Obr. 51 IS perovskitového vzorku 5 při stálém napětí 0 V

Průběhy impedanční spektroskopie vzorku 5 se rozložením shodují se vzorkem 4. U osvětlení modrým světlem lze pozorovat méně výrazný přechod mezi nízkofrekvenčním a vysokofrekvenčním obloukem.





Obr. 52 IS perovskitového vzorku 5 při stálém napětí 0,6 V

Při udržování úrovně 0,6 V začínají oba oblouky více splývat. Impedance při osvětlení modrým světlem je výrazněji vyšší a u elektrody p1 a p2 je nízkofrekvenční oblast pro toto osvětlení ztlačena.

5.5.6 Vyhodnocení vlivu vlnové délky světla

Nejvýznamnější vliv vlnové délky světla je pozorovatelný na zátěžových charakteristikách, kde modré světlo s dominantní vlnovou délkou 452 nm vykazovalo výrazně nižší hodnoty generovaného proudu a mírné snížení vyvolaného napětí na článku. Tento efekt je viditelný i ve fotospektroskopii, kde vlnové délky modrého světla mají menší účinnost oproti vyšším vlnovým délkám. Ve fotospektroskopii je vidět, že oblast žlutého a červeného světla mají stejnou účinnost, avšak v zátěžových charakteristikách je zjištěný proud a napětí na článku při osvětlení červeným světlem výrazně nižší než při osvětlení žlutým světlem. Šířka pásma použitého světla má tedy také vliv na výkon generovaný perovskitovým článkem.

U měření IMPS, IMVS, IS, výpočtu rekombinační doby a výpočtu transportní doby nebyl zjištěn žádný výrazný vliv vlnové délky, který by nesouvisel s vlivem pozorovaným v zátěžových charakteristikách.

ZÁVĚR

Význam a užitečnost perovskitové vrstvy jsou zdůvodněny jejími rozličnými vlastnostmi při jednotlivých složeních, přičemž zde jsou podrobněji rozebrány struktury vykazující fotovoltaický efekt a jiné, pro solární články užitečné, vlastnosti.

V práci je shrnuta část historie fotovoltaiky, která vedla k využití perovskitu v solárních člancích. Je zde uvedena pro vyjasnění podobností ve struktuře, způsobech zkoumání a přístupu k perovskitovým solárním článkům a DSSC.

Práce se dále zaměřuje na jednotlivé možnosti měření fotovoltaických článků. Jsou popsány principy a obecné postupy pro použití impedanční spektroskopie, zátěžových charakteristik a různých metod zahrnutých ve fotospektroskopii. Nakonec jsou uvedeny konkrétní případy použití těchto měřících metod pro zkoumání solárních článků s perovskitovou absorpční vrstvou a diskuze výsledků.

Práce popisuje provedená měření perovskitových a organických fotovoltaických článků s cílem zjistit vliv vlnové délky dopadajícího světla a topologie na vlastnosti článku. Při měření organických článků byl zjištěn pokles generovaného proudu při měření zastíněného článku. Celkový pokles byl poměrně malý, v některých případech i zanedbatelný. Při měření perovskitových článků byl zjištěn výrazný pokles generovaného proudu a mírný pokles vyvolaného napětí při osvětlení zdrojem s nižší vlnovou délkou nebo s menší šířkou pásma. Žádný jiný vliv, který by byl konzistentní pro provedená měření, nebyl zjištěn.

LITERATURA

1. Peleg, R. *Perovskite introduction and basic perovskite information*. [Online] 2015; Available from: <https://www.perovskite-info.com/perovskite-introduction-and-basic-perovskite-information>.
2. *General Perovskite Information*. Available from: <http://webmineral.com/data/Perovskite.shtml>.
3. FANG Rui, Z.W., ZHANG ShaSha & CHEN Wei, *The rising star in photovoltaics-perovskite solar cells: The past, present and future*. SCIENCE CHINA, 2016. **59**(No.7: 989–1006): p. 18.
4. Martin A. Green, A.H.-B.a.H.J.S., *The emergence of perovskite solar cells*. Nature photonics, 2014. **8**: p. 10.
5. Chonghea Li, X.L., Weizhong Ding, Liming Feng, Yonghui Gao and Ziming Guo, *Formability of ABX₃ (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites*. Acta crystallographica, 2008. **64**(702–707): p. 8.
6. Barsoukov, E. and J.R. Macdonald, *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. 2005: John Wiley & Sons.
7. Macdonald, J.R., *Impedance Spectroscopy*. Biomedical Engineering, 1991. **20**(289-305, 1992): p. 17.
8. Subrata Sarker, A.J.S.A., Hyun Woo Seo, and DongMin Kim, *Electrochemical Impedance Spectra of Dye-Sensitized Solar Cells: Fundamentals and Spreadsheet Calculation*. International Journal of Photoenergy, 2014. **Volume 2014**(Article ID 851705): p. 17.
9. Ponomarev, E. and L. Peter, *A generalized theory of intensity modulated photocurrent spectroscopy (IMPS)*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1995. **396**(1-2): p. 219-226.
10. *Controlled Intensity Modulated Photo Spectroscopy*. 2017, Zahner. p. 60.
11. Pockett, A., et al., *Characterization of planar lead halide perovskite solar cells by impedance spectroscopy, open-circuit photovoltage decay, and intensity-modulated photovoltage/photocurrent spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry C, 2015. **119**(7): p. 3456-3465.
12. *Dye Solar Cells – Part 3: IMPS and IMVS Measurements*. [Online] [cited 2018 17.5.]; Available from: <https://www.gamry.com/application-notes/physechem/dye-solar-cells-imps-imvs/>.
13. Duffy, N., et al., *A novel charge extraction method for the study of electron transport and interfacial transfer in dye sensitised nanocrystalline solar cells*. Electrochemistry Communications, 2000. **2**(9): p. 658-662.
14. *Photo Current Spectroscopy*. 2013, Zahner.
15. doc. Ing. Jiří Vaněk, P.D. and P.D. Ing. Petr Křivík, *Obnovitelné zdroje energie, in Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií vysoké učení technické v brně*. 2014. p. 201.
16. Jasim, K.E., *Dye Sensitized Solar Cells - Working Principles, Challenges and Opportunities, in Solar Cells - Dye-Sensitized Devices*. 2011.
17. Grätzel, M., *Dye-sensitized solar cells*. Journal of Photochemistry and Photobiology C, 2003. **4**(145–153): p. 9.
18. Anders Hagfeldt, G.B., Licheng Sun, Lars Kloo, and Henrik Pettersson, *Dye-Sensitized Solar Cells, in Chemical Reviews*. 2010. p. 6595-6663.

19. Sum, T.C. and N. Mathews, *Advancements in perovskite solar cells: photophysics behind the photovoltaics*. Energy & Environmental Science, 2014. **7**(8): p. 2518-2534.
20. Gonzalez-Pedro, V. *General Working Principles of CH₃NH₃PbX₃ Perovskite Solar Cells*. NANO letters, 2013. 6.
21. *Perovskite Solar Cells Fabrication Guide using I101 Perovskite Precursor Ink*. Available from: <https://www.ossila.com/pages/perovskite-solar-cells-fabrication-guide-using-i101-perovskite-precursor-ink>.
22. *Perovskites and Perovskite Solar Cells: An Introduction*. [cited 2017; Available from: <https://www.ossila.com/pages/perovskites-and-perovskite-solar-cells-an-introduction>.
23. Kim, H., et al., *Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices*. Journal of Applied Physics, 1999. **86**(11): p. 6451-6461.
24. Rakhshani, A., Y. Makdisi, and H. Ramazaniyan, *Electronic and optical properties of fluorine-doped tin oxide films*. Journal of applied physics, 1998. **83**(2): p. 1049-1057.
25. *FTO Coated Glass (Unpatterned)*. [cited 2017; Available from: <https://www.ossila.com/products/fto-glass-unpatterned>.
26. Docampo, P., et al., *Efficient organometal trihalide perovskite planar-heterojunction solar cells on flexible polymer substrates*. Nature communications, 2013. **4**.
27. *Spiro-MeOTAD*. Available from: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/792071?lang=en®ion=CZ>.
28. *PC70BM (also called C70-PCBM)*. Available from: <https://www.ossila.com/products/pc70bm>.
29. Gottesman, R., et al., *Extremely slow photoconductivity response of CH₃NH₃PbI₃ perovskites suggesting structural changes under working conditions*. The journal of physical chemistry letters, 2014. **5**(15): p. 2662-2669.

SEZNAM SYMBOLŮ, VELIČIN A ZKRATEK

DSSC	Barvivem zcitlivěný solární článek
t	Toleranční faktor
r	Poloměr
μ	Faktor osmistěnu
IS	Impedanční spektroskopie
EIS	Elektrochemická impedanční spektroskopie
IMVS	Spektroskopie fotonapětí s modulací intenzity
IMPS	Spektroskopie fotoproudu s modulací intenzity
CIMPS	Řízená fotospektroskopie s modulací intenzity
LED	Světlo emitující dioda
OCVD	Úpadek napětí v rozpojeném stavu
$H_{IP}(\lambda)$	Efektivita fotoproudu
P	Výkon dopadajícího záření
A	Plocha
$I(\lambda)$	Fotoproud
$IPCE(\lambda)$	Efektivita přenosu energie dopadajících fotonů
λ	Vlnová délka
q	Elementární náboj
h	Planckova konstanta
c	Rychlost světla
U_{oc}	Napětí naprázdno
I_{sc}	Proud nakrátko
FF	Faktor plnění
TF	Tenká vrstva
NS	Nanostruktura
TL	Přenosové vedení
Z'	Reálná impedance
Z''	Imaginární impedance

L	Tloušťka
R_{tr}	Odpor přenosu
R_{red}	Odpor rekombinace
σ	Vodivost
j_{rec}	Rekombinační tok
L_d	Difúzní délka
V	Napětí
C_{total}	Kapacita článku
R_{ser}	Odpor článku
C_{str}	Parazitní kapacita
m	Faktor ideálnosti
t	Čas
V_{oc}	Napětí naprázdno
ω_{max}	Frekvence v nejvyšším bodě půlkruhu odezvy
f	Frekvence

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Perovskit a jeho krystalová mřížka [3]	- 9 -
Obr. 2 Perovskitová struktura [4]	- 10 -
Obr. 3 3D reprezentace odezvy IS se zobrazením náhradního obvodu	- 12 -
Obr. 4 Schéma systému CIMPS firmy Zahner. WE – pracovní elektroda, RE – referenční elektroda a CE – pomocná elektroda. Modul pomocného potenciostatu zaručuje pomocí zpětného měření intenzity osvětlení přesné hodnoty dopadajícího výkonu záření pro výpočet požadované imitance při IMPS. Modul hlavního potenciostatu je nejvhodnější pro použití u světlocitlivých elektrochemických článků, kde je potřeba stálým napětím uvést článek do požadovaného stavu. [10]	- 13 -
Obr. 5 Příklad zobrazení odezvy IMPS [11].....	- 14 -
Obr. 6 Průběh veličin při extrakci nosičů náboje [13].....	- 15 -
Obr. 7 Příklad zátěžové V-A charakteristiky [15]	- 17 -
Obr. 8 Schéma nanostrukturovaného DSSC[16]	- 19 -
Obr. 9 Schéma funkce nanostrukturovaného DSSC[8]	- 20 -
Obr. 10 Obecná struktura perovskitového solárního článku firmy Ossila [22]	- 21 -
Obr. 11 Zobrazení složení a struktury perovskitového článku formou tenké vrstvy (vlevo) a s polovodičovou nanostrukturou (vpravo) [20].....	- 23 -
Obr. 12 Porovnání odezvy impedanční spektroskopie pro TF a NS článek. Měřeno pod iluminací odpovídající jednomu slunci s budícím střídavým napětím 30 mV superponovaným na DC napětí od 0 do 1 V pro frekvence 0,05 Hz do 400 kHz. [20]	- 24 -
Obr. 13 Závislost rekombinační rezistence, vodivosti a difúzní délky na přiloženém napětí [20].....	- 25 -
Obr. 14 Navržený náhradní obvod pro planární článek pro frekvence nad 100 Hz. C_{total} vyjadřuje celkovou kapacitu článku, R_{rec} je rekombinační rezistence, R_{ser} je celkový odpor článku a C_{str} je parazitní kapacita [11].....	- 25 -
Obr. 15 Závislost napětí naprázdno na osvětlení článku (vlevo) a zobrazení rozdílů vzniklých skupin. Závislost napětí naprázdno na čase po přechodu z osvětleného stavu do neosvětleného, OCVD (vpravo) [11].....	- 26 -
Obr. 16 Závislost doby života na osvětlení (vlevo) a výsledek IMVS (vpravo) pod iluminací vyjádřenou v množství dopadajících fotonů $3,17 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. [11]	

.....	- 27 -
Obr. 17 Výsledek impedanční spektroskopie měřené při iluminaci vyjádřené v množství dopadajících fotonů $3,17 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a vlnové délce 625 nm [11]	- 27 -
Obr. 18 Měřicí systém Zahner CIMPS	- 30 -
Obr. 19 Umístění vzorku	- 30 -
Obr. 20 Zdroje světla měřicího systému (zleva) TLS03, WLR02, LS447 a LS627.	- 31 -
Obr. 21 Ukázka používaných solárních článků a schéma s označením elektrod	- 33 -
Obr. 22 Zátěžové charakteristiky organického vzorku 1	- 36 -
Obr. 23 Zátěžové charakteristiky organického vzorku 2	- 37 -
Obr. 24 Zátěžové charakteristiky organického vzorku 3	- 37 -
Obr. 25 Zátěžové charakteristiky organického vzorku 4	- 38 -
Obr. 26 Zátěžové charakteristiky elektrody p5 perovskitového vzorku 4 se zastíněním a bez, při použití různých světelných zdrojů	- 39 -
Obr. 27 IMPS organického vzorku 1	- 41 -
Obr. 28 IMPS organického vzorku 2	- 42 -
Obr. 29 IMPS organického vzorku 3	- 43 -
Obr. 30 IMPS organického vzorku 4	- 44 -
Obr. 31 Fotospektroskopie organického vzorku 2	- 45 -
Obr. 32 Fotospektroskopie organického vzorku 4	- 46 -
Obr. 33 Fotospektroskopie perovskitového vzorku 4	- 47 -
Obr. 34 Fotospektroskopie perovskitového vzorku 5	- 48 -
Obr. 35 Zátěžovací charakteristiky perovskitového vzorku 4	- 49 -
Obr. 36 Zátěžovací charakteristiky perovskitového vzorku 5	- 49 -
Obr. 37 IMPS perovskitového vzorku 4, bodeho diagram	- 50 -
Obr. 38 IMPS perovskitového vzorku 4, nyquistův diagram	- 51 -
Obr. 39 IMPS perovskitového vzorku 4 s přiblížením na nízkofrekvenční oblasti jednotlivých elektrod	- 52 -
Obr. 40 IMPS perovskitového vzorku 5, bodeho diagram	- 53 -
Obr. 41 IMPS perovskitového vzorku 5, nyquistův diagram	- 53 -
Obr. 42 IMPS perovskitového vzorku 5 s přiblížením na nízkofrekvenční oblasti jednotlivých vzorků	- 54 -

Obr. 43 IMVS perovskitového vzorku 4 s přiblížením nízkofrekvenčních oblastí jednotlivých elektrod	- 58 -
Obr. 44 IMVS vzorku 5	- 60 -
Obr. 45 IS vzorku 4 při stálém napětí 0 V	- 62 -
Obr. 46 IS perovskitového vzorku 4 při stálém napětí 0,6 V	- 63 -
Obr. 47 IS vzorku 5 při stálém napětí 0 V	- 64 -
Obr. 48 IS vzorku 5 při stálém napětí 0,6 V	- 65 -

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Přehled modulů světelných zdrojů	- 31 -
Tab. 2 Sledování změn v napětí na organickém vzorku 1	- 35 -
Tab. 3 Sledování změn napětí na organickém vzorku 2	- 35 -
Tab. 4 Sledování změn napětí na organickém vzorku 3	- 35 -
Tab. 5 Sledování změn napětí na organickém vzorku 4	- 35 -
Tab. 6 Tabulka vážených průměrů poklesu proudu na jednotlivých elektrodách při zastínění vzorku	- 40 -
Tab. 7 Tabulka vypočtených transportních dob perovskitového vzorku 4.....	- 52 -
Tab. 8 Tabulka vypočtených transportních dob perovskitového vzorku 5.....	- 55 -
Tab. 9 Tabulka vypočtených rekombinačních dob perovskitového vzorku 4.....	- 58 -
Tab. 10 Tabulka vypočtených rekombinačních dob perovskitového vzorku 5.....	- 61 -